UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

TIAGO ARTUR DA SILVA

Evolução estrutural e performance
catalítica de nanopartículas
de AuPd de composição variável

VERSÃO CORRIGIDA

São Paulo
Data do depósito na SPG:
16/12/2015

TIAGO ARTUR DA SILVA

Evolução estrutural e performance
catalítica de nanopartículas de AuPd de
composição variável

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências (Química).*

*Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liane Marcia Rossi
Co-orientador: Dr. Erico Teixeira Neto*

São Paulo
2015

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Silva, Tiago Artur da
S586e   Evolução estrutural e performance catalítica de nanopartículas
de AuPd de composição variável / Tiago Artur da Silva. --
São Paulo, 2015.
197p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Rossi, Liane Marcia
Co-orientador: Teixeira Neto, Erico

1. Catálise : Química inorgânica 2. Nanotecnologia 3.
Nanopartículas I. T. II. Rossi, Liane Marcia, orientador
III. Teixeira Neto, Erico, co-orientador.

546.121

CDD

Em memória de minha avó,

Waltrudes Grabner

Agradecimentos

À Prof^a. Dr^a. Liane Marcia Rossi, pela orientação, envolvimento, paciência, inspiração e por muitas vezes me colocar na direção certa.

Ao Prof. Dr. Erico Teixeira Neto, pela coorientação, envolvimento e apoio nas medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos colegas de grupo que me acompanharam durante o doutorado: Marco, Fernanda, Natália, Lucas, Tiago, Renato, Robert, Paula, Tatiana, Jean, Fabiane e principalmente Camila pela sua contribuição fundamental nas medidas de absorção de raios X.

Ao Laboratório de Microscopia eletrônica do LNNano pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Varredura por Transmissão. Em especial ao Dr. Jefferson Bettini e ao Dr. Carlos Ospina.

À central analítica do IQ-USP, em especial ao Alfredo Duarte pelo auxílio com as análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

Ao LNLS pelas análises de absorção de raios X nas linhas XDS e XAFS2, em especial à Dr^a. Anna Paula Sotero.

Aos meus Pais, Ademir e Roseli, pelo apoio e carinho.

À minha prima Cecília com quem dividi as alegrias e frustrações do doutorado, além do apoio em momentos de necessidade.

Aos meus amigos, que indiretamente contribuíram ao trabalho, dando ouvidos às minhas ideias e, principalmente, me mantendo com vontade de seguir em frente. Agradeço especialmente aos queridos Henrique Sampaio e Eder Chiodetto pelo apoio nas etapas mais difíceis.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado e apoio financeiro ao projeto de pesquisa. À CAPES, FAPESP e INCT-Catálise que também contribuíram com apoio financeiro.

*"L'homme ne peut se transformer sans souffrances,
car il est à la fois le sculpteur et le marbre"*

Alexis Carrel

Resumo

Silva, T. A. **Evolução estrutural e performance catalítica de nanopartículas de AuPd de composição variável**. 2015. (197p) Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nanopartículas bimetálicas de AuPd têm mostrado excelente atividade catalítica em reações de oxidação. O entendimento dos efeitos da variação da composição e morfologia das nanopartículas bimetálicas em suas propriedades catalíticas é fundamental para a preparação de catalisadores cada vez mais ativos e seletivos. Neste trabalho foram estudadas nanopartículas bimetálicas de AuPd de composição variável suportadas sobre um suporte constituído por nanopartículas de magnetita revestidas por sílica. O efeito da calcinação e da redução com hidrogênio sobre a morfologia e composição das nanopartículas bimetálicas foi acompanhado pelas técnicas de TEM, XEDS, XAS, XRD e XPS. A correlação entre estrutura, composição e atividade catalítica dos catalisadores preparados foi estudada pelo acompanhamento de reações de oxidação de monóxido de carbono e de oxidação de álcool benzílico. As amostras não calcinadas apresentaram segregação metálica em todas as composições estudadas. Após a etapa de calcinação, maior segregação metálica foi encontrada, com a formação de óxido de paládio na superfície das nanopartículas, exceto na amostra mais rica em ouro. O tratamento das amostras oxidadas com hidrogênio foi capaz de reduzir os metais oxidados na superfície das nanopartículas, mas um enriquecimento em paládio na superfície e maior segregação entre ouro e paládio foram observados. Uma melhora na atividade catalítica na oxidação de monóxido de carbono foi observada juntamente com um

aumento na composição de paládio, além disso, observou-se uma maior atividade catalítica em relação às nanopartículas não calcinadas para as amostras calcinadas e reduzidas. Para a oxidação de álcool benzílico um aumento na atividade catalítica de até cinco vezes foi observado após a calcinação dos catalisadores, com maior atividade para a amostra de composição Au_1Pd_2 . A queda na atividade catalítica após a redução dos catalisadores mostrou que a presença de óxido de paládio na superfície das nanopartículas é fundamental para que seja observada uma maior atividade catalítica.

Palavras-chave: ouro, paládio, nanopartículas bimetálicas.

Abstract

Silva, T. A. **Structural evolution and catalytic performance of AuPd nanoparticles of variable composition**. 2015. (197p) Ph.D. Thesis – Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo.

AuPd bimetallic nanoparticles have shown excellent catalytic performance in oxidation reactions. Understanding the effects of composition and morphology of the bimetallic nanoparticles in their catalytic properties is key for the preparation of more active and selective catalysts. In this work, we studied AuPd bimetallic nanoparticles supported over silica coated magnetite nanoparticles. The effects of calcination and reduction with hydrogen on the morphology and composition of the bimetallic nanoparticles was investigated by TEM, XEDS, XAS, XRD and XPS. The correlation between structure, composition and catalytic activity of the prepared catalysts was studied by the oxidation of carbon monoxide and benzyl alcohol. The non calcined samples showed metal segregation for all investigated compositions. After the calcination step, greater metal segregation occurred, and the formation of palladium oxide on the surface of the nanoparticles was observed, except for the most gold-rich sample. The treatment of the oxidized samples with hydrogen reduced the metal oxides on the surface of the nanoparticles, but a palladium surface enrichment and greater metal segregation between gold and palladium was observed. The catalytic activity observed for the oxidation of carbon monoxide increased with increasing palladium concentrations. An increase in catalytic activity was observed for the calcined and reduced samples when compared to their non-calcined counterparts. For benzyl alcohol oxidation, a five-fold increase in catalytic activity after calcination was observed, with a peak in catalytic activity for the Au₁Pd₂ sample. A drop in

catalytic activity after the reduction of the oxidized catalysts with hydrogen showed that the presence of palladium oxide on the surface of the nanoparticles is fundamental for an increased catalytic activity.

Keywords: gold, palladium, bimetallic nanoparticles.

Lista de Abreviaturas e Siglas

% _{mol} Au	Porcentagem molar de Ouro
% _{mol} Pd	Porcentagem molar de Paládio
APTES	(3-Aminopropil)triethoxissilano
Au@Pd	Nanopartícula do tipo caroço@casca com Au-caroço e Pd-casca
Au ₁ Pd ₁	Nanoliga de Au e Pd com razão molar de 1:1 (Au:Pd)
Au ₁ Pd ₂	Nanoliga de Au e Pd com razão molar de 1:2 (Au:Pd)
Au ₁ Pd ₄	Nanoliga de Au e Pd com razão molar de 1:4 (Au:Pd)
Au ₂ Pd ₁	Nanoliga de Au e Pd com razão molar de 2:1 (Au:Pd)
Au ₄ Pd ₁	Nanoliga de Au e Pd com razão molar de 4:1 (Au:Pd)
BF-STEM	Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão em Campo Claro
CFC	Estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada
CG	Cromatografia Gasosa
EXAFS	<i>Extended X ray Absorption Fine Structure</i>
F-AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Nanopartículas de magnetita revestidas por sílica
HAADF-STEM	Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão em Campo Escuro de Alto Ângulo

HR-TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
PVA	Álcool polivinílico
STEM	Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão
T _{50%}	Temperatura medida para 50% de conversão de CO à CO ₂
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TEOS	Tetraetilortossilicato
XANES	<i>X ray Absorption Near-Edge Structure</i>
XAS	Espectroscopia de Absorção de Raios X
XEDS	Espectroscopia de Raios X Dispersiva em Energia
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X

Sumário

1. Introdução.....	27
1.1. Nanopartículas Bimetálicas	29
1.1.1. Síntese e Estabilização de Nanopartículas Bimetálicas	33
1.1.2. Nanopartículas bimetálicas em catálise	37
1.1.3. Efeito da composição e estrutura na atividade catalítica de nanopartículas bimetálicas ..	40
1.2. Técnicas de caracterização aplicadas a nanopartículas	42
1.2.1. Microscopia eletrônica de transmissão	42
1.2.2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	44
1.2.3. Espectroscopia de absorção de raios X	45
2. Objetivos	52
2.1. Objetivo Geral	52
2.2. Objetivos Específicos.....	52
3. Materiais e Métodos	53
3.1. Materiais	53
3.1.1. Reagentes	53
3.2. Métodos de Síntese	55
3.2.1. Síntese e estabilização de nanopartículas de magnetita	56
3.2.2. Revestimento das nanopartículas de magnetita com sílica	57
3.2.3. Síntese de nanopartículas de sílica sem presença do núcleo magnético	58
3.2.4. Funcionalização das nanopartículas de magnetita revestidas com sílica e das nanopartículas de sílica	59

3.2.5. Síntese de nanopartículas monometálicas de Au e Pd.....	60
3.2.6. Síntese de nanopartículas bimetálicas de AuPd	61
3.2.7. Deposição de nanopartículas pré-formadas sobre o suporte magnético funcionalizado ..	64
3.2.8. Deposição de nanopartículas pré-formadas sobre nanopartículas de sílica	64
3.2.9. Calcinação das amostras de catalisadores preparados	65
3.2.10. Redução das amostras de catalisadores calcinados	66
3.3. Atividade Catalítica.....	66
3.3.1. Oxidação de monóxido de carbono.....	66
3.3.2. Oxidação de álcool benzílico.....	67
3.4. Técnicas de análise	68
3.4.1. Microscopia eletrônica de transmissão	68
3.4.2. Espectrometria de Absorção Atômica	69
3.4.3. Cromatografia gasosa	70
3.4.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	71
3.4.5. Difração de raios X	72
3.4.6. Espectroscopia de absorção de raios X	72
4. Resultados e Discussão	74
4.1. Suporte catalítico: nanopartículas de magnetita revestidas por sílica....	75
4.2. Preparação e caracterização morfológica de catalisadores bimetálicos de AuPd de composição variável	76
4.2.1. Síntese de nanopartículas de AuPd de composição variável	76
4.2.2. Caracterização das nanopartículas de AuPd preparadas por microscopia eletrônica de transmissão	77
4.2.3. Correlação entre composição e tamanho de nanopartículas de AuPd	87
4.3. Análise da composição química de superfície de nanopartículas bimetálicas de AuPd.....	94

4.4. Análise da composição e estrutura interna de nanopartículas bimetálicas de AuPd	110
4.4.1. Estudo estrutural de longo alcance por difração de raios X.....	110
4.4.2. Investigação estrutural de curto alcance por espectroscopia de absorção de raios X	116
4.4.3. Evolução estrutural de nanopartículas bimetálicas de AuPd	145
4.5. Correlação entre estrutura e atividade catalítica para catalisadores bimetálicos de AuPd	150
4.5.1. Avaliação da composição superficial de nanopartículas de AuPd na reação de oxidação de monóxido de carbono	150
4.5.2. Estudo da atividade de nanopartículas de AuPd na reação de oxidação do álcool benzílico	158
5. Conclusões	169
6. Perspectivas	173
7. Referências	174

Lista de Figuras

- Figura 1.** Distribuição de átomos metálicos em cantos, bordas e átomos superficiais (N), divididos pelo número de átomos total na superfície (N_T) de uma nanopartícula em função do diâmetro (d) para uma nanopartícula cubo octaédrica. Adaptado da referência (LEAR et al., 2005). 28
- Figura 2.** Esquema de alguns arranjos atômicos encontrados em nanopartículas bimetálicas para os metais A (vermelho) e B (azul): (a) liga homogênea, (b) nanopartículas com fases geminadas (segregação metálica) e (c) nanopartículas caroço-casca. 31
- Figura 3.** Diagrama esquemático de algumas das possíveis interações do elétron com a amostra em microscopia eletrônica de transmissão.....43
- Figura 4.** Diagrama esquemático de um espectro de absorção de raios X para uma borda do tipo K.....47
- Figura 5:** Esquema da síntese do suporte magnético. (1) nanopartículas de magnetita, (2) nanopartículas de magnetita recobertas por sílica e pelo surfactante IGEPAL CO-520, (3) nanopartículas de magnetita recobertas por sílica após a remoção do surfactante por calcinação e (4) nanopartículas de magnetita recobertas por sílica funcionalizadas com grupos amino. 56
- Figura 6:** Separação magnética do catalisador em uma mistura reacional. 68

Figura 7: Micrografias obtidas por HAADF-STEM de duas nanopartículas de magnetita revestidas por sílica contendo uma nanopartícula de AuPd na superfície.....	76
Figura 8. Micrografias das nanopartículas não suportadas de AuPd obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e diagramas de distribuição de tamanhos para (a, b) Au ₄ Pd ₁ , (c, d) Au ₂ Pd ₁ e (e, f) Au ₁ Pd ₁	80
Figura 9. Micrografias das nanopartículas não suportadas de AuPd obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e diagramas de distribuição de tamanhos para (a, b) Au ₁ Pd ₂ e (c, d) Au ₁ Pd ₄	81
Figura 10. Micrografias dos catalisadores de AuPd não calcinados obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e diagramas de distribuição de tamanhos para (a, b) Au ₄ Pd ₁ , (c, d) Au ₂ Pd ₁ e (e, f) Au ₁ Pd ₁	82
Figura 11. Micrografias dos catalisadores de AuPd não calcinados obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e diagramas de distribuição de tamanhos para (a, b) Au ₁ Pd ₂ e (c, d) Au ₁ Pd ₄	83
Figura 12. Micrografias dos catalisadores de AuPd calcinados obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (a, e) e por microscopia eletrônica de varredura por transmissão em campo claro (BF-STEM) (c) e diagramas de distribuição de tamanhos para (a, b) Au ₄ Pd ₁ C, (c, d) Au ₂ Pd ₁ C e (e, f) Au ₁ Pd ₁ C.	84
Figura 13. Micrografias dos catalisadores de AuPd calcinados obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e diagramas de distribuição de tamanhos para (a, b) Au ₁ Pd ₂ C e (c, d) Au ₁ Pd ₄ C.....	85

Figura 14. Espectro de XEDS de uma nanopartícula de Au_1Pd_1 . O número médio de contagens das áreas em cinza foi utilizado para estimar o valor médio da linha base para os picos Pd $L\alpha$ e Au $L\alpha$	88
Figura 15. Sinais de EDS para Pd $L\alpha$ e Au $L\alpha$. As medidas do número total de contagens foram realizadas pela soma das contagens na largura à meia altura (FWHM) de cada pico, descontando-se o valor da linha base média.	89
Figura 16. Dependência entre tamanho e composição em mol% para os catalisadores (a) Au_1Pd_4 e (b) $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$. A linha sólida representa a composição nominal das nanopartículas. A linha pontilhada representa a tendência observada. Foram analisadas 50 nanopartículas em cada caso.	90
Figura 17. Dependência entre tamanho e composição em mol% para os catalisadores (a) Au_1Pd_1 e (b) $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$. A linha sólida representa a composição nominal das nanopartículas. A linha pontilhada representa a tendência observada. Foram analisadas 50 nanopartículas em cada caso.	92
Figura 18. Dependência entre tamanho e composição em mol% para os catalisadores (a) Au_2Pd_1 e (b) $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$. A linha sólida representa a composição nominal das nanopartículas. A linha pontilhada representa a tendência observada. Foram analisadas 50 nanopartículas em cada caso.	93
Figura 19. Espectro de XPS do tipo varredura para o catalisador Au_1Pd_1	95
Figura 20. Espectro de XPS do tipo varredura para o catalisador $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$	96
Figura 21. Espectros de XPS dos catalisadores preparados na região do Au4f (a) antes e (b) após calcinação.	97

Figura 22. Ajuste dos espectros de XPS dos catalisadores preparados na região Au4f (a) Au₄Pd₁, (b) Au₄Pd₁C, (c) Au₂Pd₁, (d) Au₂Pd₁C, (e) Au₁Pd₁, (f) Au₁Pd₁C, (g) Au₁Pd₂, (h) Au₁Pd₂C, (i) Au₁Pd₄ e (j) Au₁Pd₄C. (●) dado experimental, (—) ajuste e componentes: (—) Au4f(Au⁰) e (—)Au4f(Au³⁺). 99

Figura 23. Espectros de XPS dos catalisadores preparados na região das bandas Au4d e Pd3d (a) antes e (b) após calcinação.....101

Figura 24. Ajuste dos espectros de XPS dos catalisadores preparados na região Au4d + Pd3d (a) Au₄Pd₁, (b) Au₄Pd₁C, (c) Au₂Pd₁, (d) Au₂Pd₁C, (e) Au₁Pd₁, (f) Au₁Pd₁C, (g) Au₁Pd₂, (h) Au₁Pd₂C, (i) Au₁Pd₄ e (j) Au₁Pd₄C. (●) dado experimental, (—) ajuste e componentes: (—) Au4d, (—) Pd3d(Pd⁰), (—)Pd3d(PdO) e (—)Pd3d(PdO-Satélite). 102

Figura 25. Ajuste dos espectros de XPS dos catalisadores tratados com H₂ na região dos picos Au4f (a) Au₁Pd₂H e (b) Au₁Pd₄H. (●) dado experimental, (—) ajuste e componentes: (—) Au4f(Au⁰).....103

Figura 26. Ajuste dos espectros de XPS dos catalisadores tratados com H₂ na região dos picos Au4d e Pd3d (a) Au₁Pd₂H e (b) Au₁Pd₄H. (●) dado experimental, (—) ajuste e componentes: (—) Au4d e (—) Pd3d(Pd⁰). 104

Figura 27. Concentração de Pd na superfície das nanopartículas de AuPd preparadas medida por XPS. 107

Figura 28. Espécies de Pd na superfície das nanopartículas de AuPd dos catalisadores calcinados medida por XPS. (■) Pd⁰ e (●) PdO (Pd²⁺). 108

Figura 29. Padrões de difração de raios X para as amostras dos catalisadores não calcinados. As linhas pontilhadas indicam os planos de difração para Au e Pd.	111
Figura 30. Parâmetros de cela para as amostras dos catalisadores não calcinados (■) média dos valores calculados para os planos (111), (200), (220) e (311) para a equação (6); (—) Lei de Vegard calculada para ligas bimetálicas de AuPd.	113
Figura 31. Padrões de difração de raios X para as amostras dos catalisadores calcinados e reduzidos com H ₂ . As linhas pontilhadas indicam os planos de difração para Au, Pd e PdO.	114
Figura 32. Espectros de XANES da amostra Au ₁ Pd ₁ na borda L ₃ do Au em função da temperatura.	117
Figura 33. Espectros de XANES da amostra Au ₁ Pd ₁ na borda K do Pd em função da temperatura.	118
Figura 34. Combinação linear dos espectros de XANES de (a) Au ₄ Pd ₁ C, (b) Au ₂ Pd ₁ C, (c) Au ₁ Pd ₁ C, (d) Au ₁ Pd ₂ C e (e) Au ₁ Pd ₄ C. (●) dado experimental, (—) ajuste e componentes (padrões): (—) Pd ⁰ e (—) PdO.	119
Figura 35. Curvas de $k^2\chi(k)$ x k para as medidas de EXAFS dos catalisadores preparados na borda L ₃ do ouro.	122
Figura 36. Espectros de FT- $\chi(R)$ de EXAFS na borda L ₃ do ouro dos catalisadores preparados. (a, b) magnitude e (c, d) parte imaginária da transformada de Fourier.	123

Figura 37. Ajuste dos espectros de EXAFS para a borda de absorção L_3 do ouro das amostras não calcinadas (a, b) Au_4Pd_1 , (c, d) Au_2Pd_1 , (e, f) Au_1Pd_1 , (g, h) Au_1Pd_2 e (i, j) Au_1Pd_4 . (a, c, e, g, i) curvas de $k^2\chi(k) \times k$. (b, d, f, h, j) curvas de $FT-\chi(R)$ mostrando a magnitude (parte inferior) e parte imaginária (parte superior) da transformada de Fourier. (●) dado experimental, (—) ajuste. 126

Figura 38. Ajuste dos espectros de EXAFS para a borda de absorção L_3 do ouro das amostras calcinadas de (a, b) Au_4Pd_1C , (c, d) Au_2Pd_1C , (e, f) Au_1Pd_1C , (g, h) Au_1Pd_2C e (i, j) Au_1Pd_4C . (a, c, e, g, i) curvas de $k^2\chi(k) \times k$. (b, d, f, h, j) curvas de $FT-\chi(R)$ mostrando a magnitude (parte inferior) e parte imaginária (parte superior) da transformada de Fourier. (●) dado experimental, (—) ajuste. 128

Figura 39. Curvas de $k^2\chi(k) \times k$ para as medidas de EXAFS dos catalisadores preparados na borda K do paládio. 131

Figura 40. Espectros de $FT-\chi(R)$ de EXAFS na borda K do paládio dos catalisadores preparados. (a, b) magnitude e (c, d) parte imaginária da transformada de Fourier. 133

Figura 41. Ajuste dos espectros de EXAFS para a borda de absorção K do paládio das amostras não calcinadas (a, b) Au_4Pd_1 , (c, d) Au_2Pd_1 , (e, f) Au_1Pd_1 , (g, h) Au_1Pd_2 e (i, j) Au_1Pd_4 . (a, c, e, g, i) curvas de $k^2\chi(k) \times k$. (b, d, f, h, j) curvas de $FT-\chi(R)$ mostrando a magnitude (parte inferior) e parte imaginária (parte superior) da transformada de Fourier. (●) dado experimental, (—) ajuste. 136

Figura 42. Ajuste dos espectros de EXAFS para a borda de absorção K do paládio das amostras calcinadas de (a, b) Au_4Pd_1C , (c, d) Au_2Pd_1C , (e, f) Au_1Pd_1C , (g, h) Au_1Pd_2C e (i, j) Au_1Pd_4C . (a, c, e, g, i) curvas de $k^2\chi(k) \times k$. (b, d, f, h, j) curvas

de $FT-\chi(R)$ mostrando a magnitude (parte inferior) e parte imaginária (parte superior) da transformada de Fourier. (●) dado experimental, (—) ajuste. 138

Figura 43. Ajuste dos espectros de EXAFS para as borda de absorção L_3 do ouro e K do paládio das amostras reduzidas com H_2 de (a, b) Au_1Pd_2H (AuL_3), (c, d) Au_1Pd_2H (PdK), (e, f) Au_1Pd_4H (AuL_3) e (g, h) Au_1Pd_4H (PdK). (a, c, e, g,) curvas de $k^2\chi(k) \times k$. (b, d, f, h) curvas de $FT-\chi(R)$ mostrando a magnitude (parte inferior) e parte imaginária (parte superior) da transformada de Fourier. (●) dado experimental, (—) ajuste. 142

Figura 44. Representação esquemática do arranjo atômico das espécies de Au e Pd nas nanopartículas dos catalisadores (a) Au_4Pd_1 , (b) Au_2Pd_1 e (c) Au_1Pd_1 147

Figura 45. Representação esquemática do arranjo atômico das espécies de Au e Pd nas nanopartículas dos catalisadores (a) Au_1Pd_2 e (b) Au_1Pd_4 149

Figura 46. Curvas de oxidação de CO para os catalisadores de Au e Pd monometálicos (a) não calcinados e (b) calcinados. (●) CO (Pd) e (●) CO_2 (Pd). (●) CO (Au) e (●) CO_2 (Au). 151

Figura 47. Curvas de oxidação de CO para os catalisadores bimetálicos (a) Au_4Pd_1 , (b) Au_2Pd_1 e (c) Au_1Pd_1 . (●) CO e (●) CO_2 (não calcinados). (●) CO e (●) CO_2 (calcinados). 153

Figura 48. Curvas de oxidação de CO para os catalisadores bimetálicos (a) Au_1Pd_2 e (b) Au_1Pd_4 . (●) CO e (●) CO_2 (não calcinados). (●) CO e (●) CO_2 (calcinados). (●) CO e (●) CO_2 (reduzidas com H_2). 155

Figura 49. Atividade para os catalisadores na oxidação de CO em 1/T medida na temperatura para a conversão de 50% CO para CO₂ para os catalisadores preparados em função da fração molar de Pd. (■) catalisadores não calcinados, (●) catalisadores calcinados, (▲) catalisadores reduzidos com H₂ e (◆) catalisadores monometálicos não calcinados e (★) catalisadores monometálicos calcinados. 156

Figura 50. Atividade para os catalisadores na oxidação de CO em 1/T medida na temperatura para a conversão de 50% CO para CO₂ para os catalisadores preparados em função da fração molar de Pd superficial medida por XPS. (■) catalisadores não calcinados, (●) catalisadores calcinados, (▲) catalisadores reduzidos com H₂ e (◆) catalisadores monometálicos não calcinados e (★) catalisadores monometálicos calcinados. 157

Figura 51. Esquema das reações que ocorrem na oxidação do álcool benzílico por nanopartículas metálicas.....159

Figura 52. Curvas cinéticas para a oxidação do álcool benzílico com os catalisadores monometálicos de (a) Au e (b) Pd. (■) conversão e seletividades: (Δ) benzoato de benzila (○) benzaldeído (□) ácido benzoico. (—) ajuste das curvas.....161

Figura 53. Curvas cinéticas para a oxidação do álcool benzílico com os catalisadores bimetálicos (a) Au₄Pd₁, (b) Au₄Pd₁C, (c) Au₂Pd₁, (d) Au₂Pd₁C, (e) Au₁Pd₁ e (f) Au₁Pd₁C. (■) conversão e seletividades: (Δ) benzoato de benzila (○) benzaldeído (□) ácido benzoico. (—) ajuste das curvas.....163

Figura 54. Curvas cinéticas para a oxidação do álcool benzílico com os catalisadores bimetálicos (a) Au_1Pd_2 , (b) $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$, (c) Au_1Pd_4 e (d) $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$. (■) conversão e seletividades: (Δ) benzoato de benzila ($\circ$) benzaldeído ($\square$) ácido benzoico. (—) ajuste das curvas. 165

Figura 55. Curvas cinéticas para a oxidação do álcool benzílico com os catalisadores bimetálicos (a) $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{H}$ e (b) $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{H}$. (■) conversão e seletividades: (Δ) benzoato de benzila ($\circ$) benzaldeído ($\square$) ácido benzoico. (—) ajuste das curvas. 166

Figura 56. Atividade catalítica em mol de álcool convertido por mol de metal por minuto para os catalisadores preparados em função da fração molar de Pd. (■) catalisadores não calcinados, ($\bullet$) catalisadores calcinados, ($\blacktriangle$) catalisadores reduzidos com H_2 e ($\blacklozenge$) catalisadores monometálicos..... 167

Figura 57. Atividade catalítica em mol de álcool convertido por mol de metal por minuto para os catalisadores preparados em função da fração molar superficial de Pd determinada por XPS. (■) catalisadores não calcinados, ($\bullet$) catalisadores calcinados, ($\blacktriangle$) catalisadores reduzidos com H_2 e ($\blacklozenge$) catalisadores monometálicos. 168

Lista de Tabelas

Tabela 1 Volumes das soluções empregadas na síntese das nanopartículas monometálicas de Au e Pd.	61
Tabela 2: Volumes das soluções empregadas na síntese das nanopartículas de AuPd de composição variável.	63
Tabela 3. Concentrações de Au e Pd (porcentagem em massa) para os catalisadores preparados obtidas por F-AAS.	78
Tabela 4. Diâmetro médio (em nanômetros) das nanopartículas de AuPd para as composições estudadas.	86
Tabela 5. Composição média de 50 nanopartículas medida por XEDS.	94
Tabela 6. Energias de ligação eletrônica para os picos de XPS das amostras de Au e Pd analisadas.	105
Tabela 7. Especificação de Pd ⁰ /PdO para os catalisadores de AuPd calcinados determinada por combinação linear dos espectros de XANES.	120
Tabela 8. Resultados dos parâmetros de ajuste de EXAFS na borda de absorção L ₃ do ouro das amostras não calcinadas (Figura 37). <i>N</i> número de coordenação, <i>R</i> distância interatômica, σ^2 fator de Debye-Waller e ΔE_0 correção do núcleo interno.	127

Tabela 9. Resultados dos parâmetros de ajuste de EXAFS na borda de absorção L_3 do ouro das amostras calcinadas (Figura 38). N número de coordenação, R distância interatômica, σ^2 fator de Debye-Waller e ΔE_0 correção do núcleo interno. 129

Tabela 10. Resultados dos parâmetros de ajuste de EXAFS na borda de absorção K do paládio das amostras não calcinadas (Figura 41). N número de coordenação, R distância interatômica, σ^2 fator de Debye-Waller e ΔE_0 correção do núcleo interno. 137

Tabela 11. Resultados dos parâmetros de ajuste de EXAFS na borda de absorção K do paládio das amostras calcinadas (Figura 42). N número de coordenação, R distância interatômica, σ^2 fator de Debye-Waller e ΔE_0 correção do núcleo interno. 139

Tabela 12. Resultados dos parâmetros de ajuste de EXAFS nas bordas de absorção L_3 do ouro e K do paládio das amostras reduzidas com H_2 (Figura 43). N número de coordenação, R distância interatômica, σ^2 fator de Debye-Waller e ΔE_0 correção do núcleo interno. 143

1. INTRODUÇÃO

Durante o século XX, a pesquisa em catálise se mostrou fundamental para o desenvolvimento humano: novos processos industriais se mostraram possíveis alavancando a indústria química, impulsionando a agricultura, medicina e fornecendo novas alternativas energéticas. O emprego de nanopartículas metálicas surgiu como uma alternativa para o desenvolvimento racional de catalisadores heterogêneos com elevado controle de morfologia e composição (**BELL, 2003; SCHLÖGL; ABD HAMID, 2004**). As propriedades químicas e eletrônicas de nanopartículas metálicas são dependentes do seu tamanho, forma, estrutura e composição. Esses parâmetros podem afetar diretamente sua atividade catalítica, tornando a investigação sistemática da forma, tamanho e composição de nanopartículas metálicas, em busca de um entendimento em nível molecular das relações entre estrutura e atividade, um dos alvos de pesquisa de grande interesse atual.

Nanopartículas metálicas com geometrias e tamanhos distintos apresentam facetas cristalográficas diferentes com fração distinta dos átomos superficiais, cantos e bordas, conforme exemplificado na Figura 1 para nanopartículas cubo octaédricas. Esses diferentes tipos de átomos apresentam números de coordenação distintos e são capazes de interagir de formas distintas com diferentes moléculas. Assim, é grande o interesse em estudar o efeito da forma, tamanho e composição química (*bulk* e superfície) das nanoestruturas sobre sua atividade catalítica (**NARAYANAN;**

EL-SAYED, 2004), bem como as mudanças ocorridas quando elas são submetidas a condições reacionais.

Figura 1. Distribuição de átomos metálicos em cantos, bordas e átomos superficiais (N), divididos pelo número de átomos total na superfície (N_T) de uma nanopartícula em função do diâmetro (d) para uma nanopartícula cubo octaédrica. Adaptado da referência (**LEAR et al., 2005**).

Pouco explorado na pesquisa e desenvolvimento da química devido à crença de não possuir atividade, o ouro apresenta um dos mais notáveis efeitos “nano”: apesar de ser inerte na forma mássica, torna-se muito ativo quando usado na escala nanométrica (**CORTI; HOLLIDAY, 2009**). Na década de 1980 estudos começaram a comprovar a grande atividade catalítica do ouro na cloração do acetileno em fase de vapor (**HUTCHINGS, 1985**) e na oxidação de monóxido de carbono (**HARUTA et al., 1987**).

Haruta e colaboradores observaram que a adição de ouro a óxidos metálicos gerava catalisadores muito ativos e, após sua caracterização, atribuíram o sucesso à presença de nanopartículas de ouro. Estudos mais detalhados foram capazes de demonstrar que a atividade catalítica estava intimamente relacionada ao tamanho das nanopartículas de ouro presentes nos catalisadores. As espécies de ouro cataliticamente ativas apresentavam dimensões menores que 10 nm (**HARUTA, 1997**). Nas últimas duas décadas um grande número de trabalhos envolvendo catálise por nanopartículas de ouro surgiu na literatura, envolvendo diversos tipos de reações de oxidação e de redução (**THOMPSON, 2006**). Catalisadores de ouro têm sido usados na oxidação de açúcares, como glicose para ácido glicônico (**COMOTTI; PINA; ROSSI, 2006; COMOTTI et al., 2005**), em reações de oxidação de polióis como o glicerol (**CARRETTIN et al., 2002; SOBCZAK; JAGODZINSKA; ZIOLEK, 2010**), na oxidação de amino alcoóis a amino ácidos (**BIELLA et al., 2002**), na oxidação de aminas a iminas (**ASCHWANDEN et al., 2009a, 2009b, 2010**) e na oxidação seletiva de ligações C-H de carbonos primários (**KESAVAN et al., 2011**).

1.1. Nanopartículas Bimetálicas

Nanopartículas bimetálicas, constituídas por soluções sólidas aleatórias ou ordenadas de dois elementos diferentes, são de grande interesse de pesquisa em diversas áreas da química. A influência mútua de dois átomos vizinhos pode levar a uma atividade catalítica melhor frente aos componentes monometálicos (**FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; SCHMID et al., 1991**). As

propriedades de ligas bimetálicas estão intimamente ligadas ao seu arranjo atômico e estrutura eletrônica (**GONG, 2011; SINGH; XU, 2013**) e mudanças nas suas propriedades macroscópicas ocorrem quando na forma de nanopartículas. Para o sistema AuPt é possível observar formação de liga metálica em qualquer composição quando na forma nanoparticulada, o que não é observado na sua forma mássica (**SCHRINNER et al., 2009**). Para AuPd, a formação de liga metálica (solução sólida aleatória) pode ser observada para todas as composições estudadas (**HAGELIN-WEAVER et al., 2005; HUTCHINGS, 2008; ROBACH; ABEL; PORTE, 2003**).

Em função da composição, condições reacionais e rota de síntese, diversas possibilidades de arranjos estruturais podem ser obtidos pela combinação de dois elementos metálicos, variando desde uma solução sólida homogênea AB até nanopartículas com fases segregadas, geminadas ou na forma caroço-casca $A_{\text{caroço}}@B_{\text{casca}}$ ou $B_{\text{caroço}}@A_{\text{casca}}$ (**DIMITRATOS et al., 2009; FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; SILVA et al., 2014**) (Figura 2). A participação dos estabilizantes (matriz polimérica, agente de superfície ou óxido metálico) e do agente redutor utilizado também pode apresentar influência no arranjo atômico em nanopartículas bimetálicas (**HUTCHINGS, 2008**).

A formação de uma liga homogênea em nanopartículas bimetálicas (Figura 2a) acontece quando há um arranjo ordenado ou aleatório dos dois metais na nanopartícula. Quando a mistura dos elementos não é efetiva (Figura 2b), pode ocorrer segregação de fases metálicas: os elementos se localizam separados na nanopartícula, mas há formação de uma interface intermetálica onde os elementos

se encontram. Para a preparação de nanopartículas do tipo caroço-casca, onde um metal se concentra no interior da nanopartícula e o outro metal envolve o caroço formando uma casca (Figura 2c) também é possível encontrar uma região de interface proveniente da difusão metálica. A possibilidade de formação de estruturas com múltiplas camadas alternadas de cascas de cada metal também é possível **(FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008)**. No caso de Au e Pd, a rota de síntese pode ser modificada para a formação tanto de nanopartículas do tipo caroço-casca quanto na forma de liga metálica homogênea **(FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; HUTCHINGS, 2008; SILVA et al., 2014)**.

Figura 2. Esquema de alguns arranjos atômicos encontrados em nanopartículas bimetálicas para os metais A (vermelho) e B (azul): (a) liga homogênea, (b) nanopartículas com fases geminadas (segregação metálica) e (c) nanopartículas caroço-casca.

Em geral, o tipo de estrutura bimetálica formada pode ser controlada por meio da rota sintética empregada. Diferenças nas propriedades dos elementos empregados, no entanto, podem mediar o processo de formação das nanopartículas **(FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008)**. A diferença na interação dos

elementos A e B formando ligações do tipo A-B quando comparado a interações do tipo A-A ou B-B é um aspecto fundamental na formação de ligas: se a interação A-B for favorecida (ligação mais forte), haverá tendência para a formação de liga; se a interação A-B for mais fraca do que a dos componentes monometálicos separados, segregação metálica tende a ser observada. Quando a interação entre os metais for muito próxima da interação dos componentes monometálicos, a formação de liga metálica pode ser favorecida, entretanto outros fatores, como a energia livre de superfície e o tamanho relativo de cada átomo também devem ser considerados. É observada uma tendência no enriquecimento de um dos metais na superfície das nanopartículas preparadas quando a energia superficial de um dos elementos é significativamente menor (**DING et al., 2010; MEZEY; GIBER, 1982**). Outros fatores que levam a diferentes arranjos bimetálicos são o tamanho relativo de cada átomo – elementos que possuam um raio menor tendem a ocupar o centro da nanopartículas pois ficam mais estabilizados estericamente (maior número de coordenação), transferência de carga – a mistura é favorecida quando ocorre transferência de elétrons entre átomos mais ou menos eletronegativos, a força de ligação de estabilizantes superficiais – o elemento que se liga mais fortemente com uma molécula estabilizante ou com o suporte pode se concentrar na superfície da nanopartícula (**FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008**). Ainda que fatores termodinâmicos governem a estrutura bimetálica esperada, um controle cinético, baseado em sínteses que façam o uso de redutores mais fortes e condições reacionais mais controladas pode propiciar a síntese de nanopartículas com morfologias variadas.

As metodologias de análise mais empregadas na caracterização de nanopartículas bimetálicas, que permitem a determinação da composição química e grau de ordenamento dos átomos constituintes, incluem difração de raios X (XRD – *X-Ray Diffraction*), microscopia eletrônica de varredura (SEM – *Scanning Electron Microscopy*) ou transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*), espectroscopia de energia dispersiva em raios X (XEDS – *X-ray Energy Dispersive Spectroscopy*) espectroscopia de absorção de raios X (XAS – *X-ray Absorption Spectroscopy*) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). O uso de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM – *Scanning Transmission Electron Microscopy*) é uma metodologia poderosa que pode ser empregada para visualização de metais de números atômicos muito distintos, como Au e Pd, devido ao contraste observável fazendo-se uso de um detector anular de alto ângulo (HAADF – *High Angle Annular Dark Field*) (contraste Z) ou fazendo-se uso do acoplamento com a técnica de STEM-XEDS (**FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; KESAVAN et al., 2011; SILVA et al., 2014**).

1.1.1. Síntese e Estabilização de Nanopartículas Bimetálicas

Várias metodologias têm sido empregadas para a síntese de nanopartículas bimetálicas com diferentes estruturas e composições, sendo que muitas dessas metodologias são as mesmas empregadas na síntese de nanopartículas monometálicas (**FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; JOHNSTON, 2002; TOSHIMA; YONEZAWA, 1998**). As metodologias de síntese de nanopartículas

podem ser divididas em dois grupos: *top-down*, que consiste na subdivisão em nível nanométrico dos componentes mássicos das nanopartículas, e *bottom-up*, que consiste na síntese de nanopartículas a partir de moléculas contendo os metais de interesse. Entre as técnicas mais utilizadas na síntese de nanopartículas bimetálicas pelo método *top-down* encontram-se técnicas de evaporação como pulverização catódica (**MAYS et al., 1968; NANDA; MAISELS; KRUIS, 2008; VANITHAKUMARI; NANDA, 2008**) e de ablação por laser (**SEMALTIANOS, 2010; WAGENER; SCHWENKE; BARCIKOWSKI, 2012; ZENG et al., 2012**). A síntese de nanopartículas pelo método *bottom-up* é mais largamente empregada e clássica, tendo sido descrita por Faraday no século XIX (**FARADAY, 1857**). Nanopartículas bimetálicas apresentam um desafio maior para a síntese devido a novas complexidades introduzidas ao sistema pelo emprego de um metal adicional (**FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008**). Nanopartículas bimetálicas coloidais são normalmente sintetizadas por meio da co-redução de sais metálicos dissolvidos em solução na presença de um surfactante ou ligante polimérico. O resultado em termos de arranjo atômico irá depender da natureza dos metais empregados. Durante o processo de corredução o metal com maior potencial de redução geralmente precipita primeiro levando à segregação metálica. O emprego de ligantes que se ligam mais fortemente ao metal com maior potencial de redução pode alterar a ordem de deposição dos metais ou até possibilitar a formação de ligas mais homogêneas (**TOSHIMA; YONEZAWA, 1998**).

O processo de redução de sais metálicos em solução para a síntese de nanopartículas envolve três etapas: formação de núcleos metálicos dispersos em solução, crescimento das nanopartículas e maturação. A adição de agentes

redutores à solução contendo a mistura de sais metálicos induz a formação de agregados metálicos (núcleos) isolados na solução (**CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004; TROMP; HANNON, 2002**). Os núcleos formados em solução são estáveis a partir de um tamanho crítico, sendo que núcleos instáveis podem ser redissolvidos em solução levando ao crescimento das nanopartículas. É importante notar que, devido a essa característica, seria impossível separar os processos de nucleação e de crescimento, que ocorrem de forma simultânea, sem a introdução de agentes que atuem no mecanismo de formação das nanopartículas (**BURDA et al., 2005; CAO, 2004; LOUIS; PLUCHERY, 2012**).

Para a preparação de nanopartículas monodispersas os processos de nucleação e crescimento devem ser separados. Duas técnicas principais podem ser utilizadas na separação de nucleação e crescimento:

- crescimento por semente, que utiliza nanopartículas pré-formadas como sementes para o crescimento na sua superfície. Este método também pode ser utilizado na preparação de nanopartículas bimetalicas do tipo caroço-casca (**JANA; GEARHEART; MURPHY, 2001; LOUIS; PLUCHERY, 2012; YU et al., 2001**).
- nucleação rápida (*burst nucleation*) seguida por uma etapa de crescimento controlado (**LAMER; DINEGAR, 1950; PARK et al., 2007**). Nesse método um precursor em alta concentração é injetado em uma solução quente contendo um surfactante, levando à rápida nucleação que é interrompida por um crescimento que ocorre no

grande número de sementes formadas (**JANA; PENG, 2003; LOUIS; PLUCHERY, 2012; MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993**).

Na etapa de crescimento das nanopartículas, processos de transporte de massa determinam a velocidade do crescimento das sementes formadas no processo de nucleação. O crescimento se dá tanto pela coalescência de núcleos menores quanto pela inclusão de átomos metálicos provenientes do precursor. (**CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004; TROMP; HANNON, 2002**) Em função da concentração dos precursores metálicos, dois mecanismos de crescimento foram propostos: se a concentração dos precursores é alta e não são formados novos núcleos, o crescimento da nanopartícula é inversamente proporcional ao seu diâmetro, levando a um estreitamento na distribuição dos tamanhos de partícula enquanto as nanopartículas crescem; se a concentração dos precursores é baixa, observa-se o processo de maturação de Oswald, em que pequenas nanopartículas ou núcleos formados são redissolvidos e depositados em nanopartículas maiores. (**LOUIS; PLUCHERY, 2012; SMITH, 1983**) Nanopartículas pequenas possuem alta energia livre superficial por apresentar maior razão superfície/volume, e são menos estáveis frente à dissolução quando comparadas a nanopartículas maiores.

Levando-se em conta que processos de coalescência entre nanopartículas ou etapas não controladas de crescimento podem gerar nanopartículas de tamanhos e distribuições mais largas que as desejadas, é necessário introduzir uma forma de controle para interromper seu crescimento, tornando possível selecionar o tamanho das nanopartículas preparadas por meio da rota de síntese. Agentes estabilizantes permitem controlar o tamanho das nanopartículas, passivando a superfície das

nanopartículas e impedindo o seu crescimento e a coalescência. Os agentes estabilizantes podem variar entre moléculas simples e até sólidos. Os mais comumente utilizados são polímeros (polivinilpirrolidona e álcool polivinílico), dendrímeros, ligante hidrofóbicos (octanotiol, oleilamina), sais de amônio quaternário (brometo de tetraoctilamônio, TOAB), surfactantes e óxidos finamente divididos (estabilização por interação com grupos coordenantes na superfície suporte ou poros) **(BOND; LOUIS; THOMPSON, 2006; COSTA; ROSSI, 2012; LOUIS; PLUCHERY, 2012; ROUCOUX; SCHULZ; PATIN, 2002).**

A decomposição de complexos bimetálicos é uma estratégia que pode ser empregada na formação de nanopartículas bimetálicas mais homogêneas **(ESUMI et al., 1990; TOSHIMA; YONEZAWA, 1998)**. A síntese eletroquímica, empregando eletrodos formados por um dos metais de interesse e sais metálicos também tem sido empregados **(REETZ; HELBIG; QUAISER, 1995)**. Na síntese eletroquímica metais mais reativos podem ser usados como agentes redutores para metais mais nobres, formando nanopartículas do tipo caroço-casca **(WANG; ZHANG, 1997)**.

1.1.2. Nanopartículas bimetálicas em catálise

Nanopartículas bimetálicas têm sido empregadas como catalisadores nas mais diversas reações pois permitem acessar processos mais complexos comparados a reações catalisadas por espécies mononucleares; por exemplo, pela possibilidade de interações entre múltiplas espécies adsorvidas e migração dos reagentes para espécies cataliticamente mais ativas na superfície metálica **(GATES, 1992)**. Em

geral, as propriedades de nanopartículas bimetálicas diferem das propriedades das nanopartículas monometálicas apresentando um efeito de sinergia entre os metais empregados (**BRACEY; ELLIS; HUTCHINGS, 2009; SILVA; LANDERS; ROSSI, 2013; SILVA et al., 2014**). A elevada atividade catalítica deve-se a novos efeitos eletrônicos provenientes do arranjo atômico entre os constituintes das nanopartículas (**BALETTI; FERRANDO, 2005; ENACHE et al., 2006; GONG, 2011; HUGHES et al., 2005; HUTCHINGS, 1985**).

Nanopartículas bimetálicas de Au e Pd têm chamado atenção como catalisadores na oxidação seletiva de álcoois a aldeídos, atingindo elevadas conversões e seletividade. A sinergia entre Au e Pd permite a confecção de catalisadores bimetálicos mais ativos e seletivos nas reações de oxidação que catalisadores preparados pelos componentes monometálicos (**ENACHE et al., 2006; WANG et al., 2008**). Catalisadores monometálicos de ouro são seletivos para a formação do aldeído, porém conversões aceitáveis são obtidas apenas na presença de base, já os catalisadores de paládio são mais ativos e menos seletivos. A presença de base é considerada essencial para a atividade de catalisadores de ouro podendo ser considerada uma desvantagem em relação a busca por processos verdes (**CORMA; DOMINE, 2005; OLIVEIRA; KIYOHARA; ROSSI, 2010; TSUNOYAMA et al., 2005**). Zope e colaboradores mostraram que átomos de oxigênio proveniente de íons hidróxido são incorporados no álcool após a reação de oxidação, propondo que o oxigênio molecular atua na reação não pela dissociação em oxigênio atômico, mas pela regeneração dos íons hidróxido formados via decomposição catalítica de um peróxido intermediário (**ZOPE et al., 2010**). Nos catalisadores bimetálicos, a dissociação do oxigênio molecular pode ocorrer sobre os átomos de paládio e,

portanto, o mecanismo da reação é diferente e dispensa o uso de meio básico (**DIMITRATOS et al., 2009; SANKAR et al., 2011; SAVARA et al., 2014; WANG et al., 2013**). Catalisadores bimetálicos têm sido alvo de investigações principalmente em relação às propriedades catalíticas diversificadas e à estrutura das nanopartículas obtidas (**KAISER et al., 2013; KOLLI; DELANNOY; LOUIS, 2013; PRITCHARD et al., 2010; WANG et al., 2010**). O entendimento dos efeitos da variação da composição e morfologia das nanopartículas bimetálicas obtidas por diferentes métodos de síntese em suas propriedades catalíticas é fundamental para a preparação de catalisadores cada vez mais ativos e seletivos. Em muitos casos há dificuldade na preparação de ligas devido à segregação de partículas monometálicas, levando assim a uma menor atividade e seletividade (**VILLA et al., 2010**).

Nanopartículas bimetálicas de Au e Pd tem mostrado alta performance catalítica em reações de oxidação de olefinas (**HOSSEINI et al., 2012; WHITING et al., 2015**), em reações de hidrogenação de ligações duplas, triplas e aromáticas (**BÖNNEMANN et al., 2000; HUGON; DELANNOY; LOUIS, 2008; KOLLI; DELANNOY; LOUIS, 2013; LIU; WECHSLER; ZHANG, 2008; VENEZIA et al., 2004**), reações de decomposição de fenol e p-nitroanilina (**SHAO et al., 2008; SU et al., 2012**). A síntese de peróxido de hidrogênio a partir de hidrogênio e oxigênio moleculares traz um exemplo claro da sinergia entre Au e Pd em nível atômico. Na superfície de Pd monometálico a molécula de O₂ dissocia-se levando à formação de água na reação com H₂. A presença de átomos de Au na superfície das nanopartículas inibe a dissociação do O₂ permitindo a síntese do peróxido de hidrogênio com baixa formação de água (**EDWARDS et al., 2005, 2015; HAN et al., 2007; LANDON et al., 2002; STAYKOV**

et al., 2008). Um efeito semelhante foi encontrado para a síntese do acetato de vinila, no qual estudos mostram que átomos de Au interromperam o arranjo contínuo de átomos de Pd na superfície dos catalisadores, formando espécies ativas isoladas de Pd na superfície das nanopartículas bimetálicas (**CHEN et al., 2005; HAN et al., 2005**).

Outras ligas bimetálicas contendo ouro vêm apresentando atividades interessantes em diversas reações de oxidação. Nanopartículas de AgAu tem apresentado atividade aumentada comparado à nanopartículas monometálicas na oxidação de CO (**WANG; CHANG; MOU, 2005**) e em reações de epoxidação (**YEN et al., 2009**) e redução (**JIANG et al., 2011**). Nanopartículas de AuPt apresentam boa atividade na oxidação de CO e são largamente empregadas em células a combustível (**MOTT et al., 2007**). Nanopartículas de AuCu e AuCo tem sido empregadas na oxidação de terpenos (**AJAIKUMAR et al., 2011**).

1.1.3. Efeito da composição e estrutura na atividade catalítica de nanopartículas bimetálicas

Nanopartículas bimetálicas de Au@Pd do tipo caroço-casca preparadas com espessuras de casca variável apresentaram mudanças estruturais após o tratamento das nanopartículas à 300 °C em atmosferas oxidantes e redutoras, com a exposição de átomos de Au na superfície das nanopartículas como evidenciado pela adsorção de monóxido de carbono em espectroscopia no infravermelho. Os tratamentos

empregados permitiram a conversão de terpenos em 100% para os catalisadores com maior porcentagem de paládio com boa seletividade (**WILSON et al., 2013**). Para a oxidação do álcool crotilico, nanopartículas do bimetalicas de Au-Pd do tipo caroço-casca preparadas por redução sequencial apresentaram maior atividade comparadas à nanopartículas bimetalicas obtidas por redução simultânea. A origem da atividade foi atribuída a maior quantidade superficial de paládio presente na superfície das nanopartículas obtidas por redução sequencial, com pico de atividade para a composição Au_1Pd_3 (**BALCHA et al., 2011**). A síntese precisa de nanopartículas do tipo caroço-casca para a oxidação de alcoóis, com métodos que evitam a formação de nanopartículas monometálicas também foi devidamente estudada com estudos apresentando um comportamento do tipo vulcão para a atividade na oxidação de álcool benzílico com o máximo de atividade para uma casca de espessura de 0,6-0,8 nm ou de aproximadamente uma monocamada de Pd na superfície das nanopartículas (**SILVA et al., 2014; WANG et al., 2015**).

Para a oxidação do monóxido de carbono com nanopartículas bimetalicas de AuPd, uma série de composições foi investigada mas para nanopartículas suportadas em TiO_2 não foi encontrada nenhuma relação de sinergia entre Au e Pd quando comparados com amostras contendo uma mistura de Au e Pd monometálicos na mesma concentração (**BECK et al., 2007**). Catalisadores bimetalicos de AuPd suportados em sílica com composições variáveis entre os metais também foram investigados, identificando-se por difração de raios X a coexistência de fases bimetalicas e monometálicas. A atividade das nanopartículas sintetizadas na oxidação de CO diminuiu com o aumento da concentração de Pd nas nanopartículas e foi atribuído às mudanças nas propriedades redox do Pd, reduzindo sua

capacidade de ativar dioxigênio (**VENEZIA et al., 2002, 2003**). Mudanças estruturais provocadas pela interação das nanopartículas com CO em condições ambientes ou condições reacionais também são capazes de alterar a estrutura de nanopartículas bimetálicas de AuPd e são de fato um fator importante ao correlacionar estrutura e atividade de nanopartículas bimetálicas (**DELANNOY et al., 2013**).

1.2. Técnicas de caracterização aplicadas a nanopartículas

1.2.1. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica largamente empregada para a determinação de tamanho e forma na caracterização de nanopartículas metálicas (**WILLIAMS; CARTER, 2009**). Na técnica elétrons de alta energia, acelerados por uma diferenças de potencial na ordem de 100 a 300 kV são dirigidos ao longo de uma coluna contendo lentes eletromagnéticas e passam através de uma amostra de material muito fina. Ao interagir com a amostra, os elétrons podem ser transmitidos, absorvidos ou espalhados pelos átomos da amostra (Figura 3).

Figura 3. Diagrama esquemático de algumas das possíveis interações do elétron com a amostra em microscopia eletrônica de transmissão.

Uma das maiores vantagens na microscopia eletrônica de transmissão é o uso de radiação ionizante (elétrons) que produz uma variada gama de sinais secundários por meio da interação com a amostra que fornecem informações químicas sobre a amostra. A técnica de espectroscopia de energia dispersiva em raios X (XEDS) faz uso dessa característica por meio da determinação dos raios X característicos emitidos pela amostra, permitindo a determinação quantitativa da composição da amostra (**WILLIAMS; CARTER, 2009**). A grande vantagem oferecida por um TEM para análise composicional é a informação local obtida pelo emprego feixes de elétrons localizados (sondas) de diâmetro tipicamente entre 0,1 e 5 nm permitindo a

determinação composicional de estruturas nanométricas e identificação de domínios metálicos.

A combinação do microscópio eletrônico de transmissão com o microscópio eletrônico de varredura permitiu o advento da técnica de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM) (**WILLIAMS; CARTER, 2009**). Em especial a técnica de HAADF-STEM (Campo escuro em alto ângulo em STEM) que consiste na detecção de elétrons espalhados em ângulos maiores que 50 mrad para construção da imagem de STEM permitiu o estudo de nanopartículas bimetálicas devido à melhora de contraste obtida para nanopartículas de números atômicos distintos, como é o caso do ouro e paládio (**EDWARDS et al., 2008; HERZING et al., 2008**).

1.2.2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma ferramenta essencial na análise das camadas atômicas superficiais de nanopartículas. Por meio da técnica são obtidas informações sobre o estado químico e composição. O processo de fotoemissão acontece quando os elétrons possuem energia suficiente para vencer a energia de ligação ao átomo, portanto os espectros de XPS são gerados pela interação da amostra com um feixe de raios X (Al K_{α} ou Mg K_{α}), que possui energia suficiente para ser absorvido permitindo o processo de fotoemissão, que ocorre em ultra alto vácuo.

A interação com o feixe incidente de raios X induz a amostra a ejetar fotoelétrons que possuem energia característica ao tipo de orbital e átomo emissor, sendo possível determinar a energia de ligação do elétron. O estado de oxidação do elemento analisado pode ser facilmente determinado pela técnica de XPS uma vez que o valor de energia de ligação do elétron está intimamente relacionado à estrutura eletrônica. Os espectros de XPS podem ainda conter informações sobre vacâncias, processos de perdas inelásticas, plásmons e sobre estrutura geométrica da superfície analisada (**EVANS, 1979**).

1.2.3. Espectroscopia de absorção de raios X

As técnicas espectroscópicas de absorção de raios X compreendem um importante nicho na caracterização estrutural de nanopartículas bimetálicas. A técnica pode ser dividida em estrutura de absorção de raios X próximo à borda (XANES – *X-ray Absorption Near Edge Structure*) e estrutura fina de absorção de raios X estendida (EXAFS – *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) e pode ser utilizada na determinação do arranjo atômico, segregação metálica e estado de oxidação de nanopartículas bimetálicas (**FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; KAISER et al., 2013; LIU; WECHSLER; ZHANG, 2008**). Especialmente para que a técnica de EXAFS possa ser analisada adequadamente, as bordas de absorção dos dois metais devem diferir por no mínimo 1500 eV para evitar sobreposição dos sinais de absorção (**SINGH; GRÄFE, 2010; TEO, 1986**).

Na absorção de raios X por um elemento, elétrons localizados em níveis internos (s e p) do átomo absorvedor são excitados pela absorção de fótons de raios X. A energia característica para a técnica de absorção de raios X (XAS) é específica para cada elemento. Um espectro de absorção de raios X pode ser dividido em três regiões fundamentais (Figura 4): a região pré-borda, onde não são observadas transições eletrônicas para o elemento absorvedor; a borda de absorção, caracterizada por um aumento acentuado na absorção de raios X pelo elemento absorvedor, devido a transições do tipo $ns \rightarrow (n + 1)p$; e uma estrutura oscilatória pós-borda, caracterizada por transições do tipo $ns \rightarrow$ contínuo.

As transições observadas na absorção de raios X são nomeadas de acordo com o orbital de que as transições eletrônicas têm origem. Transições provenientes da primeira camada eletrônica ($n=1$) são denominadas transições do tipo K. A borda de transição estudada para o Pd nesta tese é do tipo K, com energia de 24350 eV. Transições provenientes da segunda camada eletrônica ($n=2$) são do tipo L. Como a camada L possui três níveis distintos, 2s, $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$, as transições do tipo L recebem respectivamente os nomes L_1 , L_2 e L_3 . A borda de transição estudada para o Au nesta tese foi a L_3 , de energia 11918 eV.

Os fotoelétrons emitidos devido à absorção de raios X na borda de absorção do átomo têm por definição energia cinética igual à zero. Valores de energia maiores que a energia de borda são igualmente absorvidos pelo elemento absorvedor, porém possuem energia cinética maior que zero. Quando a energia cinética do fotoelétron é suficientemente grande (energia dos raios X incidentes 15-20 eV acima da borda de

absorção), o mesmo é ejetado para o contínuo (**FENDLER, 1996; TEO, 1986**).

Desta forma, os espectros de XAS são divididos em duas regiões:

A primeira região, localizada na faixa de energia entre a borda de absorção e ~50 eV pós-borda é denominada de estrutura de absorção de raios X próximo à borda (XANES). Os espectros de XANES fornecem informações sobre a estrutura local e estado químico do átomo absorvedor. Comumente um máximo de absorção é observado após a borda de absorção. A intensidade dessa absorção, denominada de *linha branca*, é proporcional ao número de estados desocupados do átomo absorvedor: quanto mais intenso o pico de absorção, maior o estado de oxidação da amostra (**OLIVEIRA et al., 2011; REHR; ALBERS, 2000**).

Figura 4. Diagrama esquemático de um espectro de absorção de raios X para uma borda do tipo K.

A segunda região é composta pela estrutura oscilatória observada na faixa de ~50-1000 eV pós-borda denominada estrutura fina de absorção de raios X estendida

(EXAFS). Pelo efeito fotoelétrico, o elemento absorvedor absorve um fóton e um elétron de um orbital interno é emitido e retroespalhado pelos átomos vizinhos. Máximos no espectro ocorrem devido às interferências construtivas da função de onda do elétron entre o átomo absorvedor e um átomo espalhador. Mínimos no espectro são originados a partir de interferências destrutivas entre o átomo absorvedor e seus vizinhos. O período das oscilações observadas se relaciona com a distância e o tipo de átomos vizinhos. **(TEO, 1986)** As oscilações de EXAFS são definidas pela função de estrutura fina de EXAFS (equação 1):

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (1)$$

onde, $\chi(E)$ é a função de estrutura fina de EXAFS, $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção medido, $\mu_0(E)$ é uma função de linha base, baseada na absorção de raios X por um átomo isolado e $\Delta\mu_0(E)$ é o salto em energia observado na borda de absorção E_0 . Como o sinal de EXAFS é mais facilmente interpretado em termos do comportamento ondulatório do fotoelétron, a energia dos raios X incidentes é comumente expressa em função do número de onda do fotoelétron (equação 2).

$$k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar}} \quad (2)$$

onde, k é o número de onda do fotoelétron e m é a massa do elétron. Por simetria, átomos iguais localizados na mesma esfera de coordenação em relação ao átomo absorvedor contribuem de forma igual no espectro de EXAFS, tornando possível a

determinação do número de coordenação e das distâncias de ligação entre o átomo absorvedor e seus vizinhos. A interação do fotoelétron em espalhamentos simples ou múltiplos, partindo do átomo absorvedor, sendo espalhado e retornando ao átomo absorvedor é denominada de *caminho*. Para tanto, para a análise de espectros de EXAFS é necessário propor uma estrutura e testá-la aplicando os diversos caminhos possíveis utilizando da equação de EXAFS (equação 3).

$$\chi(k) = \sum_i \left[\frac{N_i S_0^2 f_i(k)}{k R_i^2} \text{sen}[2kR_i + \delta_i(k)] e^{-2k^2 \sigma_i^2} e^{-2R_i/\lambda} \right] \quad (3)$$

onde $\chi(k)$ é a região de oscilação EXAFS com aplicação da transformada de Fourier (FT), N é o número de átomos vizinhos (número de coordenação), R é a distância entre o átomo absorvedor e o átomo espalhador. Como o processo de absorção e espalhamento acontece em um período inferior à oscilação vibracional dos átomos, a técnica de EXAFS fornece a média das distâncias entre os átomos. σ^2 é o fator de Debye-Waller e está relacionado à desordem dinâmica e estrutural do sistema. S_0^2 é o fator de atenuação do elétron e é inerente ao elemento estudado. λ é o caminho livre médio do fotoelétron e $f(k)$ e $\delta(k)$ são funções representando a amplitude do espalhamento e o deslocamento de fase do fotoelétron. Essas funções são dependentes do número atômico, fazendo do EXAFS uma técnica sensível à composição dos elementos vizinhos.

A técnica de EXAFS se mostra particularmente importante por ser sensível ao arranjo dos átomos presentes nas nanopartículas bimetálicas ao analisar um grande número de nanopartículas. Por meio desta técnica, é possível a determinação do

número de coordenação, distância de ligação e identificação dos átomos vizinhos **(BUNKER, 2010; TEO, 1986)**. Muitos trabalhos têm mostrado que o arranjo atômico de nanopartículas bimetálicas de AuPd podem ser determinados por EXAFS. Por meio da análise dos espectros de EXAFS é possível inferir o tipo de estrutura presente nas nanopartículas preparadas baseando-se nos valores de número de coordenação para os átomos de Au e Pd **(FANG et al., 2011; KAISER et al., 2013; KNECHT et al., 2008; KRUMEICH et al., 2011; LIU; WECHSLER; ZHANG, 2008; MARX; BAIKER, 2009; TENG et al., 2008)**. Por apresentar estrutura cristalina do tipo cúbica de faces centradas (CFC), tanto Au quanto Pd possuem número de coordenação 12 na sua forma mássica. Um efeito observado na medida do número de coordenação de nanopartículas metálicas é um desvio desse valor para um número de coordenação menor, diretamente proporcional ao tamanho da nanopartícula, isto é, o número de coordenação é tanto menor quanto menor o tamanho da nanopartícula. O efeito observado deve-se ao aumento da razão superfície/volume da nanopartícula com a diminuição do seu tamanho, já que átomos superficiais apresentam menor número de coordenação **(LIU; WECHSLER; ZHANG, 2008; TOSHIMA et al., 1992)**.

Nanopartículas bimetálicas constituídas por dois metais A e B também podem ser analisadas quanto à disposição dos metais constituintes por meio da avaliação dos seus respectivos números de coordenação, sendo necessário avaliar o número de coordenação relativo às ligações A-A (NC_{A-A}), A-B (NC_{A-B}), B-A (NC_{B-A}) e B-B (NC_{B-B}). Para tanto, é necessária a análise das nanopartículas bimetálicas nas bordas de absorção de ambos os metais. Quando NC_{A-B} é baixo e NC_{A-A} é alto, segregação metálica é observada, podendo se tratar de nanopartículas com domínios metálicos

separados ou ordenados, do tipo caroço-casca. Uma comparação com NC_{B-A} (que também deve ser baixo) e NC_{B-B} permite elucidar a estrutura das nanopartículas: Quando NC_{A-A} é maior que NC_{B-B} ou quando NC_{A-A} é menor que NC_{B-B} trata-se de uma estrutura do tipo caroço-casca, com o metal de maior NC localizado no caroço da nanopartícula. Quando os valores de NC_{A-A} e NC_{B-B} são próximos, segregação metálica é observada. Para nanopartículas bimetálicas formadas por ligas AB, NC_{A-B} é baixo e NC_{B-A} tendem a ser altos e podem ser utilizados para determinar o grau de mistura dos metais. Para uma determinada relação molar entre os elementos, o número de coordenação deve respeitar as proporções de cada metal em relação ao NC total e desvios desse valor indicam uma pequena segregação metálica formando fases ricas em A e ricas em B (**FANG et al., 2011; KAISER et al., 2013; KNECHT et al., 2008; KRUMEICH et al., 2011; LIU; WECHSLER; ZHANG, 2008; MARX; BAIKER, 2009; TENG et al., 2008; TOSHIMA et al., 1992**).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é explorar as mudanças de propriedades estruturais de nanopartículas bimetálicas de ouro e paládio de composição variável frente a tratamentos térmicos em presença de atmosferas de ar estático ou fluxo de hidrogênio para avaliação da atividade catalítica.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparação de nanopartículas bimetálicas de ouro e paládio de composição variada e posterior imobilização sobre suportes sólidos;
- Tratamento térmico das nanopartículas suportadas em presença de atmosferas oxidantes e redutoras;
- Investigação estrutural das nanopartículas preparadas por técnicas de microscopia eletrônica e espectroscópicas;
- Determinação da atividade catalítica de nanopartículas bimetálicas de ouro e paládio em reações de oxidação de alcoóis e monóxido de carbono;
- Correlação dos efeitos da composição e morfologia das nanopartículas bimetálicas de ouro e paládio nas atividades catalíticas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Reagentes

Todos os reagentes empregados foram de alta pureza. Tolueno foi destilado e seco antes do uso e o álcool benzílico foi tratado com sílica contendo grupos amino para remoção de traços de benzaldeído.

Material	Fornecedor
(3-aminopropil)triethoxissilano (APTES)	Sigma-Aldrich
Acetileno	Gama Gases Especiais
Acetona	Synth
Ácido benzoico	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	J.T. Baker
Ácido nítrico	J.T. Baker
Ácido Oléico	Alfa Aesar
Álcool Benzílico	J. T. Baker
Álcool polivinílico (PVA) 80% hidrolisado (Massa molar = 9000-10000)	Sigma-Aldrich
Ar sintético ultra puro	Gama Gases Especiais
Argônio ultra puro	Gama Gases Especiais

Benzaldeído	Sigma-Aldrich
Benzoato de benzila	Sigma-Aldrich
Bifenila	Sigma-Aldrich
Boroidreto de sódio	Sigma-Aldrich
Cicloexano	Sigma-Aldrich
Cloreto de ferro(II)	Sigma-Aldrich
Cloreto de ferro(III)	Sigma-Aldrich
Cloreto de paládio(II)	Sigma-Aldrich
Diclorometano	Sigma-Aldrich
Dióxido de carbono ultra puro	Gama Gases Especiais
Etanol	Synth
Hélio ultra puro	Gama Gases Especiais
Hidrogênio ultra puro	Gama Gases Especiais
Hidróxido de amônio (28%)	Merck
IGEPAL CO-520	Sigma-Aldrich
Isopropanol	Sigma-Aldrich
Metanol	Sigma-Aldrich
Monóxido de carbono (5% v/v em hélio)	Air Products
Oxigênio ultra puro	Gama Gases Especiais
Tetracloroaurato (solução aquosa 30% m/m)	Sigma-Aldrich
Tetraetilortossilicato (TEOS)	Sigma-Aldrich
Tolueno	Sigma-Aldrich

3.2. Métodos de Síntese

O suporte utilizado para as nanopartículas bimetálicas de AuPd consistiu de nanopartículas de magnetita que apresentam caráter superparamagnético recobertas por uma camada de sílica. A síntese do suporte, já bem estabelecida (**JACINTO et al., 2008**), consistiu das seguintes etapas (Figura 5):

1. Síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) por meio da precipitação de uma mistura de cloretos de Fe(II) e Fe(III) em presença de uma solução de hidróxido de amônio, seguida pela sua estabilização com ácido oleico, tornando-as solúveis em meio orgânico;
2. Revestimento das nanopartículas de magnetita por sílica em uma microemulsão reversa de cicloexano e água utilizando IGEPAL CO-520 como surfactante, formando micelas que atuam como pequenos reatores, permitindo a síntese de nanopartículas de sílica esféricas e de tamanho controlado (**AUBERT et al., 2010**). Uma estrutura do tipo caroço-casca foi obtida, onde apenas SiO_2 é exposto na superfície das nanopartículas;
3. Calcinação das nanopartículas de magnetita revestidas por sílica em $500\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar a matéria orgânica da sua superfície. Nesta etapa houve uma perda de massa entre 30-40%;

4. Funcionalização das nanopartículas de magnetita revestidas por sílica com grupos amino, por meio da reação das nanopartículas calcinadas com (3-aminopropil)triétoxissilano em tolueno seco.

Figura 5: Esquema da síntese do suporte magnético. (1) nanopartículas de magnetita, (2) nanopartículas de magnetita recobertas por sílica e pelo surfactante IGEPAL CO-520, (3) nanopartículas de magnetita recobertas por sílica após a remoção do surfactante por calcinação e (4) nanopartículas de magnetita recobertas por sílica funcionalizadas com grupos amino.

3.2.1. Síntese e estabilização de nanopartículas de magnetita

Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foram sintetizados pelo método de co-precipitação de cloretos de Fe(II) e Fe(III) em meio amoniacal (**PHILIPSE; BRUGGEN; PATHMAMANO HARAN, 1994**). Soluções aquosas de cloretos de Fe(III) (20,0 mL, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e Fe(II) (5,0 mL, $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$) foram misturadas e adicionadas a 250 mL de solução aquosa de hidróxido de amônio (0,7

mol L⁻¹). A mistura reacional foi mantida em atmosfera de N₂ sob agitação mecânica a 10 000 rpm (Ultra-Turrax T18 Homogenizer, IKA Works) por 30 minutos. Com auxílio de um ímã, as nanopartículas de magnetita formadas foram separadas e lavadas com três alíquotas de 100 mL de água deionizada separando o sólido por decantação a cada lavagem.

Em um balão de 500 mL, as nanopartículas de magnetita resultantes foram redispersas em 250 mL de água deionizada para a estabilização com ácido oleico. Uma solução 1,0 mmol L⁻¹ de ácido oleico (5,0 mL) dissolvido em acetona foi adicionada à suspensão das nanopartículas, que foi mantida sob agitação mecânica a 10 000 rpm por 30 minutos. As nanopartículas de magnetita revestidas com ácido oleico foram precipitadas com 250 mL de acetona e separadas pela aplicação de um ímã à parede do balão e lavadas com três alíquotas de 100 mL de acetona, separando o sólido por decantação a cada lavagem. As nanopartículas revestidas foram redispersas em 45,0 mL de cicloexano e centrifugadas a 2 000 rpm por 30 minutos para remoção do material não estabilizado. A solução resultante, continha nanopartículas de magnetita estabilizadas na concentração de 19,2 mg mL⁻¹ (determinada pela precipitação de uma alíquota com acetona, seguida de centrifugação e secagem).

3.2.2. Revestimento das nanopartículas de magnetita com sílica

O revestimento do núcleo magnético com sílica foi realizado em uma microemulsão reversa de água em cicloexano (**JACINTO et al., 2008**). IGEPAL CO-520 (178,4 g) foi adicionado a um balão de 5,0 L contendo 2,8 L de cicloexano. Após a agitação da mistura, adicionaram-se 800 mg de nanopartículas de magnetita revestidas com ácido oleico (41,7 mL de solução de nanopartículas estabilizadas em cicloexano) e 38,0 mL de hidróxido de amônio. A mistura foi mantida sob agitação mecânica (agitador mecânico IKA RW 20) vigorosa até a solução se tornar translúcida. Foram adicionados 30,8 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) e após 2 minutos a mistura foi mantida sob agitação mínima.

As nanopartículas de magnetita revestidas com sílica foram precipitadas após 16 horas de reação, pela adição de 320 mL de metanol e isoladas com um funil de separação. A fase contendo o sólido foi centrifugada a 7000 rpm durante 60 minutos. O sólido recuperado foi lavado com uma alíquota de 300 mL de metanol e três alíquotas de 100 mL de etanol, sendo separado por centrifugação a 7 000 rpm a cada etapa. O sólido obtido foi seco em estufa a 100 °C por 8 h, macerado e submetido à calcinação à 500 °C por 2 h para remoção da matéria orgânica. O rendimento médio foi de 5 g de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

3.2.3. Síntese de nanopartículas de sílica sem presença do núcleo magnético

Transferiram-se 178,4 g de IGEPAL CO-520 para um balão de 5,0 L contendo 2,8 L de cicloexano. Em seguida foram adicionados 38,0 mL de hidróxido de amônio. A mistura foi mantida sob agitação mecânica (agitador mecânico IKA RW 20) vigorosa até a solução se tornar translúcida. Foram adicionados 30,8 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) e a mistura foi mantida sob agitação lenta.

Após 20 horas de reação, as nanopartículas de sílica foram precipitadas com adição de 320 mL de metanol e isoladas com um funil de separação. A fase contendo o sólido foi centrifugada a 7 000 rpm durante 60 minutos. O sólido recuperado foi lavado com uma alíquota de 300 mL de metanol e três alíquotas de 100 mL de etanol, sendo separado por centrifugação a 7 000 rpm a cada etapa. O sólido obtido foi seco em estufa à 100 °C por 8 h e posteriormente macerado e submetido à calcinação à 500 °C por 2 h para remoção da matéria orgânica. O rendimento médio foi de 4 g de nanopartículas de SiO₂.

3.2.4. Funcionalização das nanopartículas de magnetita revestidas com sílica e das nanopartículas de sílica

A funcionalização da superfície do suporte com grupos amino foi realizada pela adição de 3,0 mL de (3-aminopropil)triethoxissilano (APTES) a 1 g de nanopartículas de magnetita revestidas com sílica ou a 1 g de nanopartículas de sílica dispersas em 150 mL de tolueno seco. A mistura foi mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente e sob atmosfera de N₂. Após 2 h de reação, o sólido foi separado por decantação com auxílio de um ímã (para as nanopartículas de magnetita revestidas com sílica) ou centrifugado a 7000 rpm por 20 minutos. O

sólido recuperado foi lavado com duas alíquotas de 50 mL de tolueno e uma alíquota de 50 mL de etanol, sendo separado por centrifugação ou separação magnética em cada etapa de lavagem. O sólido funcionalizado foi seco em estufa a 100 °C por 20 horas para a formação completa das ligações do APTES com o suporte (VRANCKEN et al., 1995).

3.2.5. Síntese de nanopartículas monometálicas de Au e Pd

Nanopartículas monometálicas de ouro e paládio foram sintetizadas por meio da redução em solução aquosa de AuCl_4^- ou PdCl_4^{2-} contendo álcool polivinílico (PVA) como estabilizante. A solução de Au foi preparada pela diluição de uma solução estoque de HAuCl_4 30% (m/m) e a solução de Pd foi preparada pela dissolução de PdCl_2 em água deionizada juntamente com uma alíquota de HCl 2,0 mol L^{-1} fornecendo um excesso de íons Cl^- equivalente a cinco vezes o número de mols de PdCl_2 . Os volumes das soluções empregadas na síntese das nanopartículas monometálicas são expressos na Tabela 1. Em uma reação típica, adicionaram-se em um erlenmeyer contendo água deionizada (volume necessário para formar uma solução final de volume total de 50 mL), a solução aquosa dos sais metálicos ($[\text{AuCl}_4^-] = 4,85 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} ou $[\text{PdCl}_4^{2-}] = 2,25 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}). Ao mesmo erlenmeyer foram adicionadas sequencialmente uma solução de PVA 1,0% (m/m) (relação $m_{\text{Au}}/m_{\text{PVA}}$ ou $m_{\text{Pd}}/m_{\text{PVA}} = 1,2$) sob agitação magnética e uma solução recém preparada (com água mantida em banho de gelo) de NaBH_4 0,1 mol L^{-1} , gota a gota deixando-se a solução sob agitação por 30 min para formação das nanopartículas.

Tabela 1 Volumes das soluções empregadas na síntese das nanopartículas monometálicas de Au e Pd.

Amostra	V_{Au} (mL) ^a	V_{Pd} (mL) ^b	V_{NaBH_4} (mL) ^c	V_{PVA} (mL) ^d	V_{H_2O} (mL)
Au	10,46	-	2,58	1,20	35,81
Pd	-	4,18	4,70	1,20	39,92

a. $[AuCl_4^-] = 4,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; b. $[PdCl_4^{2-}] = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; c. $[NaBH_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; d. $[PVA] = 1,0\% \text{ (m/m)}$. Os volumes foram medidos com o auxílio de pipetadores Eppendorf calibrados.

3.2.6. Síntese de nanopartículas bimetálicas de AuPd

A síntese das nanopartículas bimetálicas consistiu primeiramente na síntese coloidal em meio aquoso por meio da redução simultânea de sais de Au(III) e Pd(II), na presença de álcool polivinílico como estabilizante e boroidreto de sódio como agente redutor. Para cada síntese a proporção entre Au e Pd foi ajustada de modo a fornecer nanopartículas de composições variável, entre 4:1 (Au_4Pd_1), 2:1 (Au_2Pd_1), 1:1 (Au_1Pd_1), 1:2 (Au_1Pd_2) e 1:4 (Au_1Pd_4).

A imobilização das nanopartículas bimetálicas no suporte magnético foi realizada por meio da adição de nanopartículas de magnetita revestidas com sílica às suspensões coloidais de nanopartículas bimetálicas de AuPd pré sintetizadas. As misturas foram agitadas com auxílio de uma barra magnética por duas horas ou até que as soluções se apresentassem límpidas ao se aplicar um campo magnético externo para a separação do suporte magnético, indicando a imobilização completa das

nanopartículas bimetálicas no suporte. A massa de suporte empregada foi controlada de forma que os catalisadores apresentassem 1% em massa de metal (Au + Pd) ao final do processo de impregnação. Observou-se que a interação com os grupos amino foi mais forte para as nanopartículas mais ricas em ouro (Au_4Pd_1 e Au_2Pd_1) com a imobilização completa em tempos inferiores a 10 minutos sob agitação, contra a necessidade de 2 horas para as nanopartículas ricas em Pd. É importante salientar que para garantir que a imobilização das nanopartículas no suporte magnético se desse de uma forma homogênea, o mesmo foi disperso em água deionizada e mantido em um banho ultrassônico por 20 minutos e, então, adicionado às suspensões contendo as nanopartículas bimetálicas. A funcionalização do suporte desempenhou um papel importante para a imobilização das nanopartículas bimetálicas. Estudos anteriores mostraram que seguindo as mesmas condições, não foi possível a imobilização completa das nanopartículas bimetálicas tanto no suporte não funcionalizado quanto no suporte funcionalizado com grupo tiol (**OLIVEIRA et al., 2011; SILVA; LANDERS; ROSSI, 2013**). Após as etapas de imobilização, todos os catalisadores preparados foram lavados com água deionizada à 60 °C para a remoção dos cloretos provenientes dos precursores metálicos (HAuCl_4 e PdCl_2).

Após a imobilização das nanopartículas bimetálicas, duas novas etapas de síntese foram estudadas: a calcinação em ar estático, por 2 h à 500 °C dos catalisadores preparados na etapa anterior; e a redução com fluxo de H_2 por 30 min à 500 °C, após a etapa de calcinação, das amostras ricas em Pd. As amostras calcinadas foram chamadas de $\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$, $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$, $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$, $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$ em função da sua composição e as amostras reduzidas foram chamadas de $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{H}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{H}$.

As soluções estoque dos metais foram preparadas como descrito no item 3.2.5. Os volumes de soluções empregadas na síntese de nanopartículas com diversas composições de Au e Pd são expressos na Tabela 2. Numa reação típica, adicionaram-se a um erlenmeyer contendo água deionizada (volume necessário para formar uma solução de volume total 50 mL), a solução de AuCl_4^- ($4,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e a solução de (PdCl_4^{2-}) ($2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). À solução dos metais foi adicionadas a solução de PVA 1,0% (m/m) (relação $m_{(\text{Au} + \text{Pd})}/m_{\text{PVA}} = 1,2$) sob agitação magnética e, em seguida, uma solução recém preparada (com água mantida em banho de gelo) de NaBH_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ gota a gota e deixou-se a solução sob agitação por 30 min para formação das nanopartículas.

Tabela 2: Volumes das soluções empregadas na síntese das nanopartículas de AuPd de composição variável.

Au:Pd	V_{Au} (mL) ^a	V_{Pd} (mL) ^b	V_{NaBH_4} (mL) ^c	V_{PVA} (mL) ^d	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (mL)
1:4	3,31	2,85	4,02	1,20	38,63
1:2	5,02	2,16	3,66	1,20	37,95
1:1	6,79	1,46	3,30	1,20	37,26
2:1	8,23	0,89	3,00	1,20	36,68
4:1	9,21	0,50	2,80	1,20	36,30

a. $[\text{AuCl}_4^-] = 4,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; b. $[\text{PdCl}_4^{2-}] = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; c. $[\text{NaBH}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; d. $[\text{PVA}] = 1,0\%$ (m/m). Os volumes foram medidos com o auxílio de pipetadores Eppendorf calibrados.

3.2.7. Deposição de nanopartículas pré-formadas sobre o suporte magnético funcionalizado

Para a preparação de catalisadores contendo 1% (m/m) (Au+Pd), 1,0 g do suporte magnético calcinado e funcionalizado com APTES foi disperso em 50 mL de água deionizada com auxílio de um banho ultrassônico (2510, Branson). Após a dispersão do suporte, toda a solução contendo as nanopartículas bimetálicas de AuPd preparadas no item 3.2.6 ou nanopartículas de Au ou Pd monometálicas preparadas no item 3.2.5 foi adicionada à suspensão do suporte. A mistura resultante foi deixada sob agitação magnética por 2 h. O sólido foi então separado e lavado com duas alíquotas de 25 mL de água deionizada quente (60 °C) por duas alíquotas de 25 mL de etanol, sendo separado por decantação com auxílio de um ímã a cada etapa. Os catalisadores preparados foram secos ao ar por no mínimo 24 h antes do seu uso. As amostras preparadas foram denominadas pela sua respectiva composição: Au₄Pd₁, Au₂Pd₁, Au₁Pd₁, Au₁Pd₂ e Au₁Pd₄.

3.2.8. Deposição de nanopartículas pré-formadas sobre nanopartículas de sílica

Foram preparados catalisadores com o suporte não magnético com concentração total de metal de 6% (m/m) (Au+Pd) para realizar as análises de XRD, XPS e XAS. Neste caso, 167 mg de nanopartículas de sílica calcinadas e funcionalizadas com APTES foram dispersas em 50 mL de água deionizada com auxílio de um banho

ultrassônico. Após a dispersão do suporte, toda a solução contendo as nanopartículas bimetálicas de AuPd preparadas no item 3.2.6 ou nanopartículas de Au ou Pd monometálicas preparadas no item 3.2.5 foi adicionada à suspensão do suporte. A mistura resultante foi deixada sob agitação magnética por 2 h. O sólido foi então separado e lavado com duas alíquotas de 25 mL de água deionizada quente (60 °C) por duas alíquotas de 25 mL de etanol, sendo separado por centrifugação por 20 minutos à 7000 rpm em cada etapa. Os catalisadores preparados foram secos ao ar por 24 h antes do seu uso.

3.2.9. Calcinação das amostras de catalisadores preparados

Os catalisadores preparados nas etapas 3.2.7 e 3.2.8 foram submetidos a um processo de calcinação em atmosfera de ar estático à 500 °C por 2 h. Num experimento típico, 500 mg de cada catalisador preparado foram adicionadas a um cadinho e transferidas para uma mufla (EDG 3P-S – EDG Equipamentos) programada para atingir a temperatura de 500 °C por 2 h, com uma rampa de aquecimento de 20 °C min⁻¹. Após o aquecimento e resfriamento até 100 °C, as amostras foram mantidas em um dessecador até serem transferidas para um frasco próprio. As amostras preparadas foram denominadas pela sua respectiva composição: Au₄Pd₁C, Au₂Pd₁C, Au₁Pd₁C, Au₁Pd₂C e Au₁Pd₄C.

3.2.10. Redução das amostras de catalisadores calcinados

Amostras dos catalisadores calcinados $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$ foram reduzidas à 500 °C com um fluxo de hidrogênio. Em um experimento típico, 80 mg de amostra foram adicionadas a um tubo de quartzo de 20 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro, sendo empacotada com lã de vidro. O tubo foi introduzido em um microrreator próprio (CATLAB-PCS – Hiden Analytical) para aquecimento em presença de atmosfera contendo hidrogênio. O sistema foi fechado e um fluxo de hidrogênio (10% v/v) em argônio (50 mL min⁻¹ medido por um fluxômetro) foi passado pelo tubo de quartzo durante uma rampa de aquecimento de 500 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹, sendo mantido à 500 °C por 30 min. As amostras preparadas foram denominadas pela sua respectiva composição: $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{H}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{H}$.

3.3. Atividade Catalítica

3.3.1. Oxidação de monóxido de carbono

O desempenho catalítico dos catalisadores bimetálicos de AuPd preparados neste estudo foi testado primeiramente na reação de oxidação de monóxido de carbono a dióxido de carbono em fase gasosa

As reações foram conduzidas pela adição de 15 mg de amostra a um tubo de quartzo de 20 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro, sendo empacotada com lã de vidro e introduzido em um microrreator acoplado a um espectrômetro de massas (CATLAB-PCS - QIC-20 MS – Hiden Analytical). O sistema foi fechado e purgado com argônio durante 10 minutos. As reações foram realizadas com fluxo de total de 100 mL min⁻¹ com mistura de 1,75% (v/v) CO e 7% (v/v) O₂ em argônio. Uma rampa de aquecimento de 500°C com uma taxa de 5 °C min⁻¹ foi aplicada ao microrreator e as quantidades de CO e CO₂ foram monitoradas pela abundância (intensidade) relativa de cada íon com m/z definidos (os dados foram obtidos em m/z = 44 (CO₂) e m/z = 28 (CO) com correção para a interferência do pico em m/z 28 (CO₂ intensidade de 13% do pico em m/z=44) em um espectrômetro de massas acoplado ao reator. As conversões foram determinadas por meio da comparação com curvas de calibração efetuadas antes e depois de cada análise, e usando o sinal do argônio (m/z = 40) como padrão interno.

3.3.2. Oxidação de álcool benzílico

As reações de oxidação de álcool benzílico foram realizadas em um reator de vidro do tipo Fischer-Porter de 100 mL, conectado a um reservatório de oxigênio, de modo a manter a pressão no reator de vidro constante. Para as reações de oxidação, a massa de catalisador equivalente a 0,75 mg de metal (Au + Pd) e 1,0 mL de álcool benzílico (9,6 mmol) foram adicionados ao reator. O reator foi purgado, carregado com 6 bar de oxigênio e mantido em um banho de silicone a temperatura constante

(controlador de temperatura IKA ETS-D5) e sob agitação magnética (700 rpm, IKA C-MAG-HS7). Durante a reação, o catalisador foi recuperado magneticamente (Figura 6) e alíquotas da fase orgânica coletada com o auxílio de uma seringa. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (CG) para determinação da conversão e seletividade das reações catalíticas.

Figura 6: Separação magnética do catalisador em uma mistura reacional.

3.4. Técnicas de análise

3.4.1. Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de microscopia eletrônica por transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM) e de espectroscopia de raios X dispersiva em

energia (XEDS) foram realizadas em um microscópio JEOL JEM-2100 ARP (FEG), operando a uma voltagem de 200 kV, no LNNano (CNPEM, Campinas).

As análises de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas não suportadas foram efetuadas em um microscópio JEOL JEM-2010 (LaB₆), no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

As amostras foram preparadas por deposição de uma suspensão dos catalisadores em álcool isopropílico sobre uma grade de cobre de 200 mesh revestida por Formvar e carbono (Ted Pella, Inc.). As amostras foram secas ao ar por 24 h.

A determinação do tamanho das partículas foi feita com auxílio do programa Image Pro Plus 5.1. Os dados obtidos foram tratados com o programa Origin 8.0 para confecção dos histogramas de distribuição de tamanho e composição. A determinação da composição das nanopartículas por XEDS foi efetuada por medidas da soma dos sinais dos espectros de XEDS no programa Digital Micrograph 3.6.1.

3.4.2. Espectrometria de Absorção Atômica

A determinação das porcentagens de metal nos catalisadores após cada preparação foi realizada por espectrometria de absorção atômica em chama (F-AAS). As

análises foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica da marca Shimadzu modelo AA-6300.

As amostras foram digeridas em água régia ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$ 1:3) e refluxadas por 1 h antes de serem diluídas em água deionizada para a leitura das absorbâncias. Tipicamente, 20 mg de amostra e 5 mL de água régia foram refluxados e a solução resultante foi diluída para 50 mL para a leitura no espectrômetro. A sílica não dissolvida foi eliminada das amostras por centrifugação. Para eliminar as interferências, os padrões e o branco foram digeridos juntamente com quantidades de suporte sem presença de Au ou Pd. O espectrômetro foi calibrado com amostras contendo 1, 2, 3 e 4 ppm de Au e Pd.

3.4.3. Cromatografia gasosa

As análises de cromatografia gasosa foram feitas em um cromatógrafo Shimadzu GC-2010 com detector de ionização em chama (FID) equipado com uma coluna capilar Rtx-Wax de 30 metros.

As condições operacionais foram otimizadas para a separação dos produtos da reação de oxidação do álcool benzílico obtendo-se os seguintes parâmetros: temperatura inicial de 60 °C constante por 2 min, temperatura final de 200 °C, taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} e fluxo de gás (hélio) de 2,48 mL min^{-1} .

As conversões e seletividade foram calculadas comparando as áreas dos picos calibrados com padrão interno (bifenila). Os picos foram calibrados por comparação do padrão interno com amostras comerciais dos possíveis produtos da reação preparados em soluções de concentração conhecida.

3.4.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As análises de XPS foram efetuadas em um espectrômetro K-Alpha (Thermo Scientific). A câmara de análises foi operada em ultra-alto vácuo e a amostra foi irradiada com o raio X monocromático proveniente de Al K α (1486,6 eV). A carga gerada na superfície da amostra foi compensada por um compensador de duplo feixe. A energia de passagem foi selecionada em 50 eV para as leituras de alta resolução e do tipo varredura. Nessas condições, a largura à meia altura para o pico Au4f_{7/2} foi de 1,5 eV. As análises para Pd foram efetuadas primeiro para evitar a redução da amostra.

A concentração das espécies atômicas foi efetuada pela correção das intensidades com fatores de sensibilidades teóricos de 9,48 para Pd3d e 11,74 para Au4d (**SCOFIELD, 1976**). A deconvolução dos picos foi feita aplicando curvas 80% Lorentzianas e 20% Gaussianas para o Au e com um parâmetro de assimetria do tipo *Voigt* aplicado a uma curva 35% Lorentziana e 65% Gaussiana para o Pd. O pico para Si2p foi utilizado para a correção das energias dos espectros medidos.

3.4.5. Difração de raios X

Os padrões de XRD foram adquiridos em um difratômetro Miniflex (Rigaku) com uma fonte de radiação Cu K α (1,5418 Å). Os espectros foram adquiridos no intervalo de 2θ de 25° a 90° com um passo de 0,02°. As amostras utilizadas para as análises foram as mesmas preparadas no item 3.2.8.

3.4.6. Espectroscopia de absorção de raios X

Os experimentos de absorção de raios X (XAS) foram realizados nas linhas XDS e XAFS1 do Laboratório de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas – Propostas 16100 e 17170). Todos os experimentos para a borda K do paládio foram efetuados na linha XDS. As medidas cinéticas para a borda a borda L₃ do ouro foram efetuadas na linha XDS e os demais experimentos na linha XAFS1. Os espectros em diferentes temperaturas foram coletados *in situ* (com fluxo de 5% O₂ em He). As medidas foram efetuadas usando-se um monocromador de cristal duplo (Si(111) para Au L₃ e Si(311) para PdK). Três câmaras de ionização foram usadas para detectar o fluxo de fótons incidentes e transmitidos na amostra e em uma folha de Au (AuL₃) ou de Pd (PdK) usada como referência para a calibração das respectivas bordas de absorção. A análise dos espectros obtidos foi efetuada utilizando a biblioteca de algoritmos IFEFFIT (Athena e Artemis). A normalização das curvas de absorção foi realizada

pela subtração de uma pré-borda do tipo linear e uma pós-borda calculada por uma regressão polinomial de quarta ordem no programa Athena. A análise da região de EXAFS foi efetuada pelo programa Artemis com os espectros normalizados obtidos com o programa Athena **(RAVEL; NEWVILLE, 2005)**. Para a aplicação dos modelos, inicialmente os dados obtidos para o padrão de Au (folha de ouro) e de Pd (folha de Pd) foram analisados para a obtenção do fator de atenuação do elétron (S_0^2) que foi determinado em 0,82 para o ouro, e de 0,80 para o paládio considerando um número de coordenação 12. A simulação dos caminhos para os átomos espalhadores foi efetuada com o algoritmo ATOMS, utilizando fichas cristalográficas dos metais puros para os padrões de Au e Pd **(WYCKOFF, 1963)**, e fichas cristalográficas modificadas para as ligas bimetálicas de AuPd, partindo de uma ficha cristalográfica do Au, átomos de ouro foram substituídos por paládio na primeira esfera de coordenação, de modo a gerar fichas cristalográficas com a composição aproximada da liga estudada. Os valores para os parâmetros de cela utilizados foram calculados pela lei de Vegard, de acordo com a composição molar de cada amostra. Para as amostras de composição diferente à das fichas cristalográficas geradas (Au₁Pd₄ e Au₄Pd₁) um fator de correção da atenuação do elétron (S_0^2) foi introduzido em função da composição de cada átomo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho teve início nos estudos com nanopartículas bimetálicas de Au e Pd de composição fixa em Au:Pd 1:1 realizados previamente em nosso grupo de pesquisa **(SILVA; LANDERS; ROSSI, 2013)**. Naquele estudo, foi observado que a modificação da superfície do suporte composto por nanopartículas de magnetita revestidas com sílica com grupos amino era primordial para a preparação de um catalisador com uma alta concentração de nanopartículas bimetálicas. Portanto, como já foi descrito em uma série de trabalhos do nosso grupo de pesquisa **(COSTA; ROSSI, 2012; JACINTO et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2011)**, a funcionalização do suporte com grupos orgânicos, como 3-aminopropil, aumenta a interação metal-suporte e permite a preparação de catalisadores contendo a concentração desejada de metal, minimizando os processos de lixiviamento. No entanto, como também já foi descrito, esses grupos funcionais podem afetar a atividade catalítica quando comparado ao catalisador não funcionalizado. No caso de nanopartículas bimetálicas de AuPd, uma melhor atividade catalítica foi alcançada após a remoção dos grupos 3-aminopropil em uma etapa de calcinação, porém o tratamento térmico também modificou a superfície das nanopartículas, deixando-as mais enriquecidas em paládio.

Considerando os resultados anteriores e a escassez de trabalhos na literatura estudando o efeito composicional de nanopartículas bimetálicas de Au e Pd juntamente com a evolução morfológica das nanopartículas suportadas quando

submetidas a etapas de tratamento pós-síntese, propomos um estudo sistemático de variação composicional aplicando a mesma metodologia de síntese usada para as nanopartículas bimetálicas de AuPd (1:1) bem como estudar os aspectos morfológicos e composicionais em todas as etapas de preparação dos catalisadores: (i) nas nanopartículas imobilizadas no suporte magnético funcionalizado; (ii) após a calcinação e remoção dos grupos amino na superfície do suporte e (iii) após o tratamento com hidrogênio para nanopartículas selecionadas. Também estudamos o comportamento dos catalisadores preparados em reações de oxidação de monóxido de carbono e de álcool benzílico.

4.1. Suporte catalítico: nanopartículas de magnetita revestidas por sílica

As propriedades das nanopartículas de magnetita revestidas por sílica já foram investigadas anteriormente em nosso grupo de pesquisa. Os núcleos de magnetita apresentam tamanho médio de $10 \pm 0,36$ nm (**ROSSI et al., 2007**). As nanopartículas revestidas por sílica apresentaram tamanho médio de 36 nm (**JACINTO et al., 2008; SILVA, 2011**). A Figura 7 apresenta a micrografia de duas nanopartículas de magnetita recobertas por sílica obtidas por HAADF-STEM. Podem ser observadas as nanopartículas de magnetita no interior da sílica que possui menor contraste e nanopartículas de AuPd com um brilho mais intenso na superfície da sílica. As propriedades magnéticas das nanopartículas de magnetita revestidas por sílica também já foram estudadas, confirmando que o núcleo magnético

permanece exibindo superparamagnetismo em uma ampla faixa de temperaturas após o revestimento. O comportamento superparamagnético é evidenciado pela baixa coercividade (~ 2 Oe em temperatura ambiente) e elevada magnetização de saturação ($\sim 69 \text{ emu g}^{-1} \text{ Fe}_3\text{O}_4$ a 70 kOe) (JACINTO et al., 2009).

Figura 7: Micrografias obtidas por HAADF-STEM de duas nanopartículas de magnetita revestidas por sílica contendo uma nanopartícula de AuPd na superfície.

4.2. Preparação e caracterização morfológica de catalisadores bimetálicos de AuPd de composição variável

4.2.1. Síntese de nanopartículas de AuPd de composição variável

A concentração de Au e Pd em todas as etapas foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama (F-AAS). Observa-se na Tabela 3 que a concentração total de metal ficou muito próxima à esperada para as amostras mais ricas em ouro, mas ficou mais baixa nas amostras ricas em Pd. Como explicado anteriormente, o suporte magnético funcionalizado apresentou menor interação com as nanopartículas bimetálicas ricas em Pd (Au_1Pd_2 e Au_1Pd_4). Embora a suspensão contendo as nanopartículas pré-formadas tenha ficado límpida após a agitação magnética na presença do suporte, ocorreram perdas de metal durante os processos de lavagem das nanopartículas. Para as amostras calcinadas, pode-se notar um aumento médio de 10% na concentração total de metal nos catalisadores após a etapa de calcinação devido à perda de matéria orgânica proveniente tanto da funcionalização do suporte (grupos 3-aminopropil) quanto da remoção do agente estabilizante (PVA) da superfície das nanopartículas bimetálicas. Um estudo de análise elementar mostrou que de fato há perda de ligantes: o catalisador não calcinado continha 0,34% de nitrogênio, 2,85% de carbono e 1,53 % de hidrogênio e, após calcinação, o catalisador continha 0,06% de nitrogênio, 0,35% de carbono e 0,62% de hidrogênio. Concentrações semelhantes às dos catalisadores calcinados foram encontradas para os catalisadores reduzidos com hidrogênio. Para todas as amostras, a relação molar entre Au e Pd ficou muito próxima à esperada.

4.2.2. Caracterização das nanopartículas de AuPd preparadas por microscopia eletrônica de transmissão

A caracterização inicial da morfologia das nanopartículas preparadas foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão, por meio da deposição de uma alíquota da suspensão das nanopartículas formadas em uma grade de cobre (3 mm, 200 mesh) recoberta por formvar e carbono. As micrografias mostraram nanopartículas essencialmente esféricas. A Figura 8 e a Figura 9 apresentam as micrografias obtidas para cada uma das amostras juntamente com o histograma de distribuição de tamanho, obtido pela contagem de no mínimo 200 nanopartículas para cada amostra analisada.

Tabela 3. Concentrações de Au e Pd (porcentagem em massa) para os catalisadores preparados obtidas por F-AAS.

Amostra	Teórico		Não Calcinado			Calcinado		
	Au %	Pd %	Au %	Pd %	Total	Au %	Pd %	Total
Au ₄ Pd ₁	0,88	0,12	0,87	0,13	1,00	0,96	0,17	1,13
Au ₂ Pd ₁	0,79	0,21	0,79	0,27	1,06	0,87	0,30	1,16
Au ₁ Pd ₁	0,65	0,35	0,70	0,45	1,15	0,76	0,46	1,22
Au ₁ Pd ₂	0,48	0,52	0,43	0,50	0,93	0,47	0,56	1,03^a
Au ₁ Pd ₄	0,32	0,68	0,23	0,50	0,73	0,23	0,65	0,88^a

a. valores semelhantes aos das nanopartículas calcinadas foram encontrados para os catalisadores reduzidos com H₂

A Tabela 4 apresenta os tamanhos médios obtidos para as nanopartículas bimetalicas preparadas. Observou-se que a metodologia de síntese gerou nanopartículas com uma distribuição de tamanhos muito próximos para todas as

composições preparadas e tamanhos médios entre 2,5 nm e 3,4 nm. Vale ressaltar que o tamanho médio das nanopartículas aumentou proporcionalmente com a fração molar de paládio, com exceção das nanopartículas bimetálicas de composição Au_4Pd_1 .

O tamanho das nanopartículas bimetálicas após a imobilização no suporte magnético funcionalizado também foi avaliado (Figura 10 e Figura 11). Como esperado os tamanhos e suas respectivas distribuições de tamanhos ficaram muito próximas às obtidas para as nanopartículas não suportadas. A amostra de composição Au_4Pd_1 apresentou tamanho médio menor após a imobilização no suporte que o determinado para as nanopartículas não suportadas. Como se tratam de amostras preparadas distintamente essa variação pode estar relacionada à pequenas diferenças nas condições de preparo, como temperatura das soluções iniciais. A deposição seletiva de nanopartículas menores deve ser descartada nesse caso, já que a concentração total de metais observada para a amostra foi idêntica à esperada (a eficiência de deposição foi de 100%). Já as nanopartículas de composição Au_1Pd_4 apresentaram um tamanho médio maior para a amostra imobilizada no suporte magnético quando comparada às nanopartículas não suportadas. Isso pode estar relacionado a uma adsorção seletiva de nanopartículas maiores que, por possuírem um volume de interação maior com o suporte funcionalizado, podem ter sido adsorvidas preferencialmente enquanto as nanopartículas menores foram perdidas nas etapas de lavagem do catalisador, explicando a menor concentração total de metal nesta amostra (Tabela 3).

Figura 8. Micrografias das nanopartículas não suportadas de AuPd obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e diagramas de distribuição de tamanhos para (a, b) Au_4Pd_1 , (c, d) Au_2Pd_1 e (e, f) Au_1Pd_1 .

Figura 9. Micrografias das nanopartículas não suportadas de AuPd obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e diagramas de distribuição de tamanhos para (a, b) Au₁Pd₂ e (c, d) Au₁Pd₄.

Figura 10. Micrografias dos catalisadores de AuPd não calcinados obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e diagramas de distribuição de tamanhos para (a, b) Au_4Pd_1 , (c, d) Au_2Pd_1 e (e, f) Au_1Pd_1 .

Figura 11. Micrografias dos catalisadores de AuPd não calcinados obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e diagramas de distribuição de tamanhos para (a, b) Au₁Pd₂ e (c, d) Au₁Pd₄.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão das amostras calcinadas (Figura 12 e Figura 13) mostrou um aumento no tamanho médio das nanopartículas preparadas com ocasionais aglomerados metálicos excedendo 20 nm como os observados nas Figura 12 (c) e (e). Pode-se observar também um alargamento na distribuição de tamanhos das nanopartículas preparadas.

Figura 12. Micrografias dos catalisadores de AuPd calcinados obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (a, e) e por microscopia eletrônica de varredura por transmissão em campo claro (BF-STEM) (c) e diagramas de distribuição de tamanhos para (a, b) $\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$, (c, d) $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$ e (e, f) $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$.

Figura 13. Micrografias dos catalisadores de AuPd calcinados obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e diagramas de distribuição de tamanhos para (a, b) Au_1Pd_2C e (c, d) Au_1Pd_4C .

O aumento de tamanho médio observado foi de 2,4; 2,5; 2,2; 1,6 e 1,2 vezes para as amostras Au_4Pd_1 , Au_2Pd_1 , Au_1Pd_1 , Au_1Pd_2 e Au_1Pd_4 , respectivamente. É importante notar que ocorre uma inversão na tendência de tamanhos observados: quando não calcinadas as nanopartículas ricas em ouro apresentavam tamanho menor, mas após a calcinação foram as nanopartículas mais ricas em ouro as que mais cresceram e que apresentaram maiores dispersões de tamanho.

Para nanopartículas metálicas, o ponto de fusão é dependente do tamanho, sendo que quanto menor o tamanho da nanopartícula, menor seu ponto de fusão. Nanopartículas monometálicas de Au inferiores a 2 nm apresentam ponto de fusão abaixo dos 500 °C (**LOUIS; PLUCHERY, 2012; SCHMID; CORAIN, 2003**). A composição das nanopartículas também apresenta influência no ponto de fusão das nanopartículas, sendo que nanopartículas bimetálicas de AuPd ricas em Au têm ponto de fusão inferior comparadas às aquelas ricas em Pd (**MEJÍA-ROSALES et al., 2006**). Esses dois fatores combinados podem ser os responsáveis em direcionar um maior aumento de tamanho para as nanopartículas ricas em Au submetidas à calcinação, conferindo maior mobilidade às nanopartículas para coalescência (**NELAYAH et al., 2014**).

Tabela 4. Diâmetro médio (em nanômetros) das nanopartículas de AuPd para as composições estudadas.

Composição	Não Suportado	Suportado	Calcinado
Au ₄ Pd ₁	3,4 ± 1,3	2,3 ± 1,2	5,6 ± 2,0
Au ₂ Pd ₁	2,5 ± 1,2	2,5 ± 1,2	6,3 ± 2,2
Au ₁ Pd ₁	2,7 ± 1,2	2,5 ± 1,3	5,5 ± 3,4
Au ₁ Pd ₂	3,3 ± 1,6	3,4 ± 1,0	5,5 ± 2,3
Au ₁ Pd ₄	3,4 ± 1,4	4,6 ± 2,1	5,5 ± 1,5

4.2.3. Correlação entre composição e tamanho de nanopartículas de AuPd

Os catalisadores preparados antes e depois da calcinação foram analisados pela técnica analítica de espectroscopia de energia dispersiva em raios X (XEDS) em um microscópio eletrônico de transmissão para o estudo da correlação entre tamanho e composição individual de cada nanopartícula e avaliação da heterogeneidade composicional de cada amostra. Pela metodologia de síntese, emprego de um redutor forte (boroidreto de sódio) tende a formar nanopartículas de estrutura aleatória, mas com um estudo mais detalhado podemos obter mais informações sobre a composição individual das nanopartículas sintetizadas.

A aquisição dos espectros de XEDS se deu em um microscópio eletrônico no modo de transmissão. Para a análise individual de uma nanopartícula, foram tomados cuidados para encontrar nanopartículas isoladas para que o maior número de contagens possível fosse obtido, sem que a nanopartícula coalescesse com outra nanopartícula provocado por dano do feixe eletrônico (NELAYAH et al., 2014). Inicialmente as análises foram feitas em *spot* 1, porém a alta dosagem de elétrons frequentemente fundiu as nanopartículas, tornando a análise inviável. Para contornar o problema, as análises foram realizadas em *spot* 5 com uma densidade de corrente de $6,1 \text{ pA cm}^{-2}$.

A Figura 14 apresenta o espectro de XEDS obtido para uma nanopartícula de Au_1Pd_1 (Figura 10e). Para a análise comparativa das concentrações relativas de Au e Pd em cada nanopartícula, foram utilizadas as bandas $L\alpha$ tanto para Au quanto

para Pd para a observação do mesmo tipo de transição eletrônica para ambos os elementos. As áreas em cinza no gráfico foram utilizadas de modo a descontar a linha base (radiação de Bremsstrahlung e interferência de outras bandas, como PdL_{β_1}) fazendo-se uma média das contagens obtidas entre 3,5 e 4,5 keV para PdL_{α} e 10,2 e 10,8 para AuL_{α} .

Figura 14. Espectro de XEDS de uma nanopartícula de Au_1Pd_1 . O número médio de contagens das áreas em cinza foi utilizado para estimar o valor médio da linha base para os picos $\text{PdL}\alpha$ e $\text{AuL}\alpha$.

O sinal para cada elemento foi então medido pela integração dos valores de contagens relativos à cada pico, integrado apenas no intervalo da sua largura à meia

altura (resolução espectral) de modo a eliminar interferências (como o pico $L\beta_1$ do paládio), e descontando-se o valor da linha base média ajustada para a largura medida do pico. Em geral as larguras de pico medidas apresentaram resolução espectral entre 140 e 180 eV para o paládio e entre 160 e 220 eV para o ouro. O aumento da largura dos picos está relacionado com um maior tempo morto durante a contagem do sinal de EDS, além disso os valores maiores de resolução espectral para o Au estão relacionados à energia do pico (quanto menor a energia do pico maior a resolução espectral). A Figura 15 apresenta os picos individuais para PdL_α e AuL_α com as áreas medidas destacadas.

Figura 15. Sinais de EDS para PdL_α e AuL_α . As medidas do número total de contagens foram realizadas pela soma das contagens na largura à meia altura (FWHM) de cada pico, descontando-se o valor da linha base média.

Entre as amostras analisadas, foram selecionadas três composições: Au_2Pd_1 , Au_1Pd_1 e Au_1Pd_4 e suas respectivas amostras calcinadas Au_2Pd_1C , Au_1Pd_1C e Au_1Pd_4C . A Figura 16 apresenta os dados obtidos para os catalisadores Au_1Pd_4 e Au_1Pd_4C . Para a amostra não calcinada observou-se uma tendência a uma composição próxima à nominal (20% Au) para a relação de tamanho com

composição. Uma leve tendência para nanopartículas menores serem mais ricas em Pd foi observada em 50 medidas. Uma das nanopartículas medidas apresentou composição fora da tendência, com aproximadamente 80% de Au, vale a pena destacar que não foram observadas nanopartículas monometálicas, confirmando que a metodologia de síntese empregada foi adequada para a obtenção de nanopartículas bimetálicas.

Figura 16. Dependência entre tamanho e composição em mol% para os catalisadores (a) Au_1Pd_4 e (b) $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$. A linha sólida representa a composição nominal das nanopartículas. A linha pontilhada representa a tendência observada. Foram analisadas 50 nanopartículas em cada caso.

Analisando-se as nanopartículas calcinadas, $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$, a tendência para nanopartículas menores serem mais ricas em paládio foi mantida. No entanto uma distribuição composicional larga foi observada indicando segregação entre os metais. A diferença grande entre os pontos de fusão na forma de nanopartícula entre Au e Pd podem ter contribuído para o aumento da dispersão composicional, uma vez que um possível mecanismo de difusão em duas etapas pode ocorrer por meio de um processo de maturação de Ostwald provocado pela aplicação de altas temperaturas (MEJÍA-ROSALES et al., 2006; NELAYAH et al., 2014). A possível

formação de óxido de paládio também precisa ser levada em conta como um dos fatores para a segregação entre Au e Pd.

A amostra com composição equimolar, Au₁Pd₁, apresentou uma forte relação entre tamanho e composição (Figura 17). Nanopartículas menores são ricas em ouro e nanopartículas maiores ricas em paládio. É interessante notar que essa é uma tendência oposta daquela seguida para as nanopartículas medidas no item anterior. Quando comparadas, as energias livres de superfície para o ouro e paládio, na ordem de 1,63 e 2,05 J m⁻², respectivamente, podem governar a tendência para o tamanho das nanopartículas. Quanto menor o tamanho, maior a relação superfície/volume, então nanopartículas pequenas tendem a ser mais ricas em Au que possui menor energia livre de superfície (**DING et al., 2010; MEZEY; GIBER, 1982**). Portanto, esta amostra está dentro do esperado para nanopartículas de AuPd.

Após a calcinação, a amostra Au₁Pd₁C apresentou um efeito inverso ao observado para a amostra Au₁Pd₄C com o estreitamento na distribuição composicional. Há uma tendência maior para homogeneização composicional para as nanopartículas medidas, com uma consequente redução da inclinação da linha de tendência. Entretanto, foi detectado um maior número de nanopartículas ricas em paládio entre as medidas.

Figura 17. Dependência entre tamanho e composição em mol% para os catalisadores (a) Au_1Pd_1 e (b) $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$. A linha sólida representa a composição nominal das nanopartículas. A linha pontilhada representa a tendência observada. Foram analisadas 50 nanopartículas em cada caso.

Finalmente, a amostra Au_2Pd_1 (Figura 18) apresentou tendências semelhantes às observadas para a amostra Au_1Pd_1 , com a tendência de nanopartículas menores serem mais ricas em Au. Entretanto, a amostra calcinada mostrou novamente tendência à segregação metálica, semelhante à amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$, com um aumento na concentração de ouro em nanopartículas de todos os tamanhos, a presença de nanopartícula maiores (3-20 nm) e um grande número de nanopartículas na faixa menor de tamanho com composição próxima a 100% de ouro que está associado ao processo de maturação de Ostwald devido ao aumento de tamanho.

Figura 18. Dependência entre tamanho e composição em mol% para os catalisadores (a) Au_2Pd_1 e (b) $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$. A linha sólida representa a composição nominal das nanopartículas. A linha pontilhada representa a tendência observada. Foram analisadas 50 nanopartículas em cada caso.

As composições médias determinadas pelo histograma de composições para todas as amostras são apresentadas na Tabela 5. Para a amostra Au_2Pd_1 , esperava-se um valor médio de 67% para a porcentagem molar de Au, mas essa amostra apresentou o maior desvio do esperado. Isso pode ser resultado das medidas dos espectros de XEDS que apresentaram o menor número de contagens para Pd, gerando maiores incertezas na medida. Para as amostras de composição Au_1Pd_1 , os valores de concentração observados ficaram muito próximos ao esperado de 50% e o efeito da homogeneização composicional é observado por meio do estreitamento da medida de erro caindo de 16% para 11% após a calcinação. Já as amostras mais ricas em Pd apresentaram um pequeno desvio dos 20% de Au esperado e a segregação composicional é observada pelo aumento do erro de 6% para 11% após a calcinação.

Tabela 5. Composição média de 50 nanopartículas medida por XEDS.

Amostra	%mol Au		
	Teórico	Não Calcinada	Calcinada
Au ₂ Pd ₁	67	75 ± 6	60 ± 7
Au ₁ Pd ₁	50	49 ± 16	49 ± 11
Au ₁ Pd ₄	20	17 ± 6	16 ± 11

4.3. Análise da composição química de superfície de nanopartículas bimetálicas de AuPd

A análise da composição química de superfície das nanopartículas bimetálicas dos catalisadores preparados foi efetuada pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) com catalisadores miméticos preparados com o suporte sem o núcleo magnético e com maior concentração de nanopartículas (6% em massa de Au + Pd). Essas amostras também foram utilizadas para a caracterização por XRD e XAS.

Uma caracterização geral da superfície das nanopartículas analisadas foi primeiramente obtida por um espectro do tipo varredura. Trata-se de um espectro de baixa resolução, com varredura em energia numa faixa larga, que fornece

informações sobre a composição elementar dos catalisadores. Para todas as amostras analisadas, foram encontrados os mesmos elementos como esperado, com variação nas intensidades relativas de cada pico, de acordo com a composição.

O espectro de varredura obtido para a amostra o catalisador de composição Au_1Pd_1 (Figura 19) apresenta como esperado os dois dubletos $\text{Au}4f$ e os dois dubletos $\text{Au}4d$ e $\text{Pd}3d$. Adicionalmente, os sinais para o suporte estão presentes: $\text{Si}2s$ e $\text{Si}2p$, $\text{O}1s$ e os sinais de $\text{C}1s$ e $\text{N}1s$. O sinal do nitrogênio é devido à presença de grupos amino na superfície do suporte, provenientes da funcionalização com APTES. Para todas as amostras não calcinadas analisadas encontraram-se os mesmos picos.

Figura 19. Espectro de XPS do tipo varredura para o catalisador Au_1Pd_1 .

As amostras calcinadas apresentaram diferenças no espectro de varredura. A presença dos picos provenientes do Au, Pd, Si e O foi verificada como esperada. O pico para N1s desapareceu completamente em todas as amostras calcinadas e o pico para C1s foi largamente reduzido, corroborando com as medidas de análise elementar realizadas para as amostras: há eliminação dos grupos amino presentes na superfície do catalisador, com presença de pequena quantidade de carbono residual (o espectro para o catalisador de composição $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$ é apresentado na Figura 20).

Figura 20. Espectro de XPS do tipo varredura para o catalisador $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$.

Os picos analisados em alta resolução nos espectros de XPS obtidos foram o 4f do ouro na região de 80-90 eV e o $4d_{5/2}$ do ouro e o $3d_{5/2}$ do paládio que se sobrepõem na região de 360-330 eV. Os espectros de XPS foram corrigidos com relação ao pico 2p do silício em SiO_2 (103,5 eV) para eliminar os possíveis deslocamentos provenientes de acúmulo de carga na superfície da amostra.

Figura 21. Espectros de XPS dos catalisadores preparados na região do Au4f (a) antes e (b) após calcinação.

Os espectros obtidos na região dos dupletos Au4f são apresentados na Figura 21. Notou-se um aumento na intensidade dos picos com o aumento da porcentagem molar de Au nas amostras analisadas. Os espectros para as amostras calcinadas

quando comparados com as amostras não calcinadas mostraram uma diminuição da intensidade dos picos. Logo se espera que a porcentagem de Au superficial nas nanopartículas bimetálicas tenha diminuído após a etapa de calcinação.

O ajuste experimental dos espectros obtidos foi efetuado por meio da subtração da linha-base do tipo *Shirley* e deconvolução dos picos observados. Os picos para Au foram ajustados com uma função 80% Lorentziana e 20% Gaussiana (Figura 22). Para as amostras de composição Au_4Pd_1 , Au_2Pd_1 e Au_1Pd_1 e para suas respectivas amostras calcinadas $\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$, $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$ não foram encontradas mudanças no estado químico para o ouro, sendo que a energia para o pico $\text{Au}4f_{7/2}$ permaneceu aproximadamente constante para todas as amostras, inclusive após calcinação. A separação entre os picos $\text{Au}4f_{7/2}$ e $\text{Au}4f_{5/2}$ permaneceu constante em 3,67 eV. As amostras Au_1Pd_2 e Au_1Pd_4 também apresentaram as mesmas características das demais amostras, entretanto suas respectivas amostras calcinadas $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$ apresentaram um novo componente com deslocamento de energia de 3,2 eV, correspondente à espécie oxidada Au^{3+} . Por meio da comparação das áreas dos picos $\text{Au}4f_{7/2}$ para Au^0 e $\text{Au}4f_{7/2}$ para Au^{3+} , determinamos a composição de 95,4% Au^0 e 4,6% Au^{3+} para a amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ e de 87,6% Au^0 e 12,4% Au^{3+} para a amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$ (LI; LI, 2001).

Figura 22. Ajuste dos espectros de XPS dos catalisadores preparados na região Au4f (a) Au_4Pd_1 , (b) $\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$, (c) Au_2Pd_1 , (d) $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$, (e) Au_1Pd_1 , (f) $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$, (g) Au_1Pd_2 , (h) $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$, (i) Au_1Pd_4 e (j) $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$. (●) dado experimental, (—) ajuste e componentes: (—) $\text{Au4f}(\text{Au}^0)$ e (—) $\text{Au4f}(\text{Au}^{3+})$.

A

Figura 23 mostra os espectros obtidos para a região da sobreposição dos dubletos Au4d e Pd3d. Comparando os espectros das amostras não calcinadas, a diminuição na intensidade dos picos provenientes do Au com o aumento da concentração de Pd é evidente. Embora haja sobreposição entre os picos, a separação dos dubletos do Au, de 18,0 eV, e do Pd, de 5,3 eV (

Figura 23a) permite a comparação dos picos Au4d_{3/2} (352,4 eV) e Pd3d_{3/2} (340,6 eV) que não se sobrepõem (**KIM; GOSSMANN; WINOGRAD, 1974; TURNER; SINGLE, 1990**). Nas amostras calcinadas foi observado um deslocamento de energia e um desdobramento dos picos correspondentes ao Pd, indicativo da mudança de estado químico. Também foi possível notar uma diminuição nas intensidades dos picos correspondentes ao Au, confirmando a possibilidade de diminuição da composição de ouro superficial, já identificada na análise dos picos de Au4f para as amostras estudadas.

Os espectros obtidos para Au4d e Pd 3d foram ajustados de maneira análoga aos espectros para Au4f. A linha base do tipo *Shirley* foi subtraída e os picos identificados e deconvoluídos. Os picos Au4d_{5/2} e Au4d_{3/2} foram ajustados com uma função 80% Lorentziana e 20% Gaussiana e os picos Pd3d_{5/2} e Pd3d_{3/2} foram ajustados com um parâmetro de assimetria do tipo *Voigt* aplicado a uma curva 35% Lorentziana e 65% Gaussiana (Figura 24) (**WERTHEIM, 1974**).

Para todas as amostras não calcinadas apenas duas espécies metálicas foram identificadas: Au⁰ e Pd⁰. Já para as amostras calcinadas, mudanças na composição superficial foram observadas com formação de novas espécies de Pd em função da

composição da amostra. Para a amostra mais rica em ouro – Au_4Pd_1 – não foi detectada formação de espécies oxidadas de Pd, havendo apenas uma pequena variação composicional com o enriquecimento de Pd superficial de 9,1% para 11,1% na amostra $\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$. A presença de um novo dubleto para o paládio com energia de ligação para o pico $\text{Pd}4d_{5/2}$ de 336,4 eV característico do óxido de paládio (**KIM; GOSSMANN; WINOGRAD, 1974**) foi detectada na amostra $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$, com aumento na porcentagem de Pd total ($\text{Pd}^0 + \text{PdO}$) de 21,5% para 28,9% quando comparada com a amostra não calcinada Au_2Pd_1 . O mesmo comportamento foi observado para os catalisadores de concentração equimolar, com aumento da concentração de Pd superficial de 39,5% na amostra Au_1Pd_1 para 50,5% na amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$. Para as amostras mais ricas em Pd, a presença de um novo dubleto para o Pd foi observada com o pico $\text{Pd}4d_{5/2}$ em 339,2 eV que consiste em satélites do tipo *shake-up* (**KIM; GOSSMANN; WINOGRAD, 1974; MILITELLO, 1994**).

Figura 23. Espectros de XPS dos catalisadores preparados na região das bandas Au4d e Pd3d (a) antes e (b) após calcinação.

Figura 24. Ajuste dos espectros de XPS dos catalisadores preparados na região Au4d + Pd3d (a) Au₄Pd₁, (b) Au₄Pd₁C, (c) Au₂Pd₁, (d) Au₂Pd₁C, (e) Au₁Pd₁, (f) Au₁Pd₁C, (g) Au₁Pd₂, (h) Au₁Pd₂C, (i) Au₁Pd₂C, (j) Au₁Pd₂C.

Au₁Pd₄ e (j) Au₁Pd₄C. (●) dado experimental, (—) ajuste e componentes: (—) Au4d, (—) Pd3d(Pd⁰), (—)Pd3d(PdO) e (—)Pd3d(PdO-Satélite).

A porcentagem total de Pd na superfície das amostras mais ricas em Pd também aumentou com a calcinação, de 65,8% em Au₁Pd₂ para 74,3% em Au₁Pd₂C e de 79,8% em Au₁Pd₄ para 88,5% em Au₁Pd₄C.

As amostras calcinadas com maior concentração de paládio foram reduzidas com H₂ empregando um programa de tratamento térmico similar ao usado na calcinação. As espécies oxidadas de Au na superfície das amostras Au₁Pd₂C e Au₁Pd₄C (Figura 22h e j) não estão mais presentes nos espectros de XPS da região Au4f para as amostras Au₁Pd₂H e Au₁Pd₄H (Figura 25), confirmando a redução do ouro. Entretanto, o sinal para os picos de Au diminuíram consideravelmente de intensidade frente aos das amostras calcinadas.

Figura 25. Ajuste dos espectros de XPS dos catalisadores tratados com H₂ na região dos picos Au4f (a) Au₁Pd₂H e (b) Au₁Pd₄H. (●) dado experimental, (—) ajuste e componentes: (—) Au4f(Au⁰).

As espécies oxidadas de paládio presentes nas amostras calcinadas (Figura 24h e j) também foram reduzidas nos catalisadores tratados com hidrogênio. Pode-se observar na Figura 26 que tanto o dubleto para PdO quanto os respectivos satélites

não estão mais presentes, o que indica que o processo de redução dos catalisadores é eficiente em recuperar espécies metálicas. Apenas os dubletos de Pd^0 estão presentes nas amostras $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{H}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{H}$ (Figura 26). Além disso, maior segregação metálica superficial foi observada nesta etapa, que apresentou concentrações superficiais de Pd de 83,7% para $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{H}$ e de 95,7% para $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{H}$.

Figura 26. Ajuste dos espectros de XPS dos catalisadores tratados com H_2 na região dos picos Au4d e Pd3d (a) $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{H}$ e (b) $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{H}$. (●) dado experimental, (—) ajuste e componentes: (—) Au4d e (—) Pd3d(Pd^0).

Quando comparadas as energias de ligação eletrônica para todos os picos de XPS examinados, não apresentaram desvio significativo entre si (Tabela 6). Os valores de separação em energia de todos os dubletos também permaneceram constante, em 3,6 eV para Au4f (Au^0 e Au^{3+}), 18,0 eV para Au4d (Au^0) e de 5,3 eV para Pd3d (Pd^0 e PdO).

Tabela 6. Energias de ligação eletrônica para os picos de XPS das amostras de Au e Pd analisadas.

Amostra	Energia de Ligação ^a (eV)					
	Au4f _{7/2} (Au ⁰)	Au4f _{7/2} (Au ³⁺)	Au4d _{5/2}	Pd4d _{5/2} (Pd ⁰)	Pd4d _{5/2} (PdO)	Pd4d _{5/2} (PdO sat)
Au ₄ Pd ₁	83,2	-	334,2	334,3	-	-
Au ₂ Pd ₁	83,4	-	334,4	334,6	-	-
Au ₁ Pd ₁	83,1	-	334,2	334,6	-	-
Au ₁ Pd ₂	83,1	-	334,2	334,8	-	-
Au ₁ Pd ₄	83,1	-	334,0	334,9	-	-
Au ₄ Pd ₁ C	83,1	-	334,2	334,2	-	-
Au ₂ Pd ₁ C	83,1	-	334,3	334,3	336,4	-
Au ₁ Pd ₁ C	83,2	-	334,3	334,3	336,4	-
Au ₁ Pd ₂ C	83,2	-	334,1	334,6	336,4	339,2
Au ₁ Pd ₄ C	83,2	-	334,0	335,0	336,4	339,3
Au ₁ Pd ₂ H	83,1	86,4	334,4	334,6	-	-
Au ₁ Pd ₄ H	83,1	86,4	334,6	334,7	-	-

a. as energias para os dubletos foi omitida por clareza. Em todos os casos a diferença de energia observada foi de 3,6 eV para Au4f, 18,0 eV para Au4d e 5,3 eV para Pd 3d.

Uma análise comparativa da composição superficial de todos os catalisadores analisados em função de %Pd é apresentada na Figura 27. Pode-se notar que os catalisadores não calcinados possuem superfícies mais ricas em ouro, com valores que chegaram a ser 10% superiores ao valor teórico para uma liga homogênea nas amostras mais ricas em Au, porém valores próximos ao esperado foram observados para as amostras mais ricas em Pd. Como discutido na sessão 4.2.3, o menor valor de energia livre de superfície para o Au comparado ao Pd é a força motriz para que na síntese das nanopartículas bimetálicas maior número de átomos de Au se concentrem na superfície. Após a calcinação, todas as amostras apresentaram enriquecimento de Pd na superfície em relação às amostras não calcinadas. As amostras $\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$ e $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$ continuaram com valores para a concentração de Pd superficial inferior àquela teórica para uma liga homogênea. A amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$ apresentou valores para a concentração de Pd muito próximos aos esperados, já que sua composição superficial coincidiu com a composição teórica. Já foi discutido anteriormente que, por meio das medidas de tamanho e composição por TEM e XEDS, a amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$ tende a homogeneizar sua composição. As amostras $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$, que possuíam composição superficial próxima à teórica, ficaram mais ricas em Pd na superfície. A segregação superficial para essas amostras foi ainda mais intensa para suas correspondentes amostras hidrogenadas $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{H}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{H}$, sendo que a última apresenta características próximas às esperadas para uma nanopartícula do tipo caroço-casca. Observou-se duas tendências de comportamento para as nanopartículas estudadas: os catalisadores ricos em Au, Au_4Pd_1 e Au_2Pd_1 , apresentaram composição superficial rica em Au mesmo após calcinação; os catalisadores ricos em Pd, Au_1Pd_2 e Au_1Pd_4 , que possuíam composição homogênea, apresentaram superfície rica em Pd após as

etapas de calcinação e redução. O catalisador Au_1Pd_1 foi o que manteve a composição superficial mais próxima do esperado para uma liga homogênea após a redução.

Figura 27. Concentração de Pd na superfície das nanopartículas de AuPd preparadas medida por XPS.

Embora que as amostras não calcinadas e reduzidas com hidrogênio não tiveram espécies de Pd oxidadas em suas superfícies, as amostras calcinadas, em especial as mais ricas em paládio apresentaram oxidação superficial. A especiação de Pd medida nos espectros de XPS é apresentada na Figura 28. Um dos efeitos mais notáveis é a proteção contra a oxidação do Pd conferida pelo Au no catalisador $\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$. A alta concentração superficial de Au pode ter exercido um papel

importante ao evitar a oxidação do Pd, mesmo havendo uma migração de Pd para a superfície das nanopartículas, sua concentração permaneceu abaixo do valor teórico para uma liga homogênea e majoritariamente como Pd⁰. Óxido de paládio foi observado para todas as amostras subsequentes alcançando rapidamente um máximo de 80% para nanopartículas de composição equimolar de Au e Pd ou naquelas mais ricas em Pd. A interação dos poucos átomos superficiais de Au nas amostras Au₁Pd₂C e Au₁Pd₄C com as espécies oxidadas de Pd nos permitiu a identificação de espécies oxidadas de Au no estado Au³⁺.

Figura 28. Espécies de Pd na superfície das nanopartículas de AuPd dos catalisadores calcinados medida por XPS. (■) Pd⁰ e (●) PdO (Pd²⁺).

A segregação superficial é dependente do tamanho da nanopartícula, pois a energia livre é proporcional ao seu tamanho. Entretanto a segregação superficial é favorável energeticamente, mas a mudança da composição interna da nanopartícula se opõe à segregação superficial. Os dois termos combinados propiciam uma larga gama de

possibilidades para as tendências de segregação metálica em função da sua composição. As ligas podem então ser divididas em dois grupos (**PENG et al., 2015**): *ligas fortes*, em que o ganho de energia a partir da segregação metálica é maior que o custo energético da mudança das suas composições internas. Esse efeito é mais fortemente observado para nanopartículas com concentração de Au baixa, tendendo a ligas com caráter homogêneo como as observadas para Au_1Pd_2 e Au_1Pd_4 ; nas *ligas fracas* que apresentam concentração de Au mais alta, o ganho energético é comparável ao custo energético da mudança de composição interna e segregação superficial de Au é observada. Este feito é mais fortemente observado para nanopartículas de tamanho pequeno, que possuem maior área superficial (como observado para as amostras Au_2Pd_1 e Au_1Pd_1 na análise composicional por TEM e XEDS) e pode ser notado na composição superficial das amostras Au_4Pd_1 , Au_2Pd_1 e Au_1Pd_1 .

4.4. Análise da composição e estrutura interna de nanopartículas bimetálicas de AuPd

4.4.1. Estudo estrutural de longo alcance por difração de raios X

Inicialmente as amostras reais contendo 1% (Au+Pd) e os núcleos magnéticos foram analisadas, mas a baixa concentração de metal, aliada à um suporte amorfo (SiO_2) e às interferências dos picos da magnetita impossibilitaram a visualização dos picos esperados para as ligas de AuPd. Assim, as amostras preparados com nanopartículas de sílica com ausência do núcleo magnético e concentração metálica de 6% (Au + Pd) foram empregadas para as análises por difração de raios X (XRD). A estrutura cristalina das nanopartículas de AuPd das amostras não calcinadas foi analisada por XRD (Figura 29). Os principais picos observados no padrão de difração encontram-se em valores de 2θ correspondentes aos planos cristalográficos (hkl) das ligas bimetálicas de AuPd com estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) que estão localizados em valores de 2θ intermediários aos picos de XRD para Au e Pd puros: (111) (38,3-40,1 °), (200) (44,4-46,7 °), (220) (~64,7-68,2 °) e (311) (~77,6-82,2 °). Nas amostras com maior concentração de Au, pode-se identificar um pico entre (~81,8-86,7 °) correspondente ao plano (222) (**WYCKOFF, 1963**). O alargamento observado nos picos está relacionado ao pequeno tamanho das nanopartículas bimetálicas.

Figura 29. Padrões de difração de raios X para as amostras dos catalisadores não calcinados. As linhas pontilhadas indicam os planos de difração para Au e Pd.

Com o aumento na concentração de paládio foi observado um pequeno deslocamento na posição dos picos. O parâmetro de cela dos catalisadores não calcinados foi determinado a partir da lei de Bragg (equação 4)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Onde, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos atômicos e θ é o ângulo de difração. Como ambos Au e Pd cristalizam no sistema cúbico, a relação expressa na equação (5) pode ser usada para determinar o parâmetro de cela a que substituída na equação (4) nos leva a relação direta expressa pela equação (6).

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 = \frac{\sin^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (6)$$

Onde a é o parâmetro de cela e h , k e l são os índices de Miller para o plano analisado.

O valor do parâmetro de cela das amostras não calcinadas foi determinado pela média obtida dos valores obtidos pela análise dos planos (111), (200), (220) e (311) utilizando-se a equação (6). A Lei de Vegard afirma que para uma solução sólida de componentes A e B que possuam a mesma estrutura cristalina, o parâmetro de cela da solução será aproximadamente igual à regra das misturas, variando linearmente em função da composição da mistura (**DENTON; ASHCROFT, 1991**). Ligas de AuPd seguem a Lei de Vegard com desvios muito pequenos (**MAELAND; FLANAGAN, 1964**). Os dados calculados para os parâmetros de cela para as ligas AuPd em

função da fração molar de Pd, juntamente com a Lei de Vegard para AuPd são apresentados na Figura 30.

Figura 30. Parâmetros de rede para as amostras dos catalisadores não calcinados (■) média dos valores calculados para os planos (111), (200), (220) e (311) para a equação (6); (—) Lei de Vegard calculada para ligas bimetálicas de AuPd.

Observou-se que os valores de parâmetro de rede obtidos não variam linearmente com a composição de mistura e apresentam um desvio maior para as amostras ricas em Pd. Esse desvio pode ser possivelmente oriundo das variações composicionais, como foi observado pelas análises de TEM e XEDS, além dos resultados obtidos por XPS mostrando que as nanopartículas ricas em Au não são formadas por ligas homogêneas. Além disso, a contração dos parâmetros de rede para nanopartículas de ouro é esperada, principalmente em nanopartículas de tamanho pequeno em

comparação com o Au mássico (BALERNA et al., 1985; KOLSKÁ et al., 2010). A expansão dos parâmetros de rede observados para as amostras ricas em Pd podem ser atribuída à relaxação na superfície dos átomos de Pd, que adotam um parâmetro de rede mais espaçado de modo a diminuir a tensão ao estar associado a átomos de ouro (SNEED; YOUNG; TSUNG, 2015).

Figura 31. Padrões de difração de raios X para as amostras dos catalisadores calcinados e reduzidos com H_2 . As linhas pontilhadas indicam os planos de difração para Au, Pd e PdO.

A Figura 31 apresenta os padrões de XRD obtidos para as amostras que foram calcinadas e depois reduzidas com hidrogênio. Como já havia sido observado nas análises de XPS, era esperado que picos de óxido de Pd estivessem presentes nas análises. A amostra $\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$ manteve-se semelhante à amostra não calcinada, apenas com mudança nas larguras dos picos que ficaram mais bem definidos e mais estreitos. O estreitamento nos picos indica maior ordenação cristalina nas nanopartículas, juntamente com aumento no tamanho médio, o que corrobora com os resultados obtidos nas análises por TEM. Novos picos em valores de 2θ de 34,0; 42,0; 55,0; 60,4 e 71,8 foram atribuídos como os planos (101), (110), (112), (103) e (211) do PdO respectivamente, de acordo com a ficha cristalográfica ICDD 6-515. Assim como nas análises de XPS, há um crescente aumento na intensidade dos picos de PdO com o aumento da concentração de Pd nas nanopartículas bimetálicas.

A análise de XRD da amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{H}$ evidenciou que é possível reduzir o PdO a Pd^0 , mas a presença de dois picos muito próximos nas regiões características para Au^0 e Pd^0 ao contrário de um pico largo como encontrado para a amostra Au_1Pd_4 é indício de que após a redução do PdO o caráter de liga é perdido, formando uma nova fase de composição Pd^0 . Como visto na análise de XPS para a amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{H}$, o sinal para Au superficial é quase nulo, corroborando com a possibilidade de se tratar de uma nanopartícula do tipo caroço-casca $\text{Au}@\text{Pd}$ (Au-caroço @ Pd-casca).

4.4.2. Investigação estrutural de curto alcance por espectroscopia de absorção de raios X

Espectros de XANES foram adquiridos na borda de absorção L_3 do Au e na borda de absorção K do Pd para todas as amostras analisadas e comparados com padrões de Au^0 e Au^{3+} para o ouro e padrões de Pd^0 e Pd^{2+} ($PdCl_2$) e PdO para o paládio. Todas as amostras analisadas continham 6% (m/m) (Au + Pd de forma a maximizar a absorção dos elementos estudados). Um estudo cinético *in situ* foi realizado para a amostra Au_1Pd_1 mimetizando as condições em que a amostra foi exposta para calcinação, com um fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1} e uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, usando um forno acoplado à linha de absorção de raios X para permitir a aquisição de espectros de XANES. A Figura 32 mostra os espectros de XANES obtidos na borda L_3 do Au em função da temperatura. Não foi observado nenhuma mudança no espectro de absorção, indicando que não houve oxidação para os átomos de Au na faixa de temperaturas estudada. Nas demais amostras, já calcinadas anteriormente também não foi possível observar oxidação dos átomos de ouro.

Figura 32. Espectros de XANES da amostra Au_1Pd_1 na borda L_3 do Au em função da temperatura.

A **Figura 33** apresenta o mesmo experimento de calcinação do catalisador Au_1Pd_1 repetido na borda de absorção K do Pd. Pode-se observar o início da oxidação dos átomos de Pd a partir de 450 °C (espectros em vermelho), evidenciado por uma pequena mudança na inflexão das oscilações. Como a amostra foi preparada na forma de pastilha com uma grande quantidade de amostra (100-200 mg em pastilhas de ca. 6 mm de espessura) a fim de obter um sinal adequado para Pd e que pudesse ser medido no intervalo de tempo estudado, a difusão de O_2 na amostra foi dificultada, tornando o processo de calcinação mais lento e menos efetivo quando comparado à amostra calcinada na forma de pó.

Figura 33. Espectros de XANES da amostra Au_1Pd_1 na borda K do Pd em função da temperatura.

O grau de oxidação de paládio nas nanopartículas bimetálicas foi determinado a partir de amostras calcinadas para todos os catalisadores e por comparação com padrões (Figura 34). Para todas as análises um melhor ajuste foi encontrado com as espécies de Pd^0 e PdO sem a inclusão do precursor de Pd^{2+} (PdCl_2). Em concordância com os resultados observados por meio das análises de XPS e XRD, a análise de XANES também revela que a oxidação dos átomos de Pd ocorre de forma crescente nas amostras conforme a composição relativa em Pd aumenta. As amostras $\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$ e $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$ possuem caráter mais próximo ao metálico e as amostras $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$, $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$ possuem caráter mais próximo ao de PdO .

Figura 34. Combinação linear dos espectros de XANES de (a) $\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$, (b) $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$, (c) $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$, (d) $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ e (e) $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$. (●) dado experimental, (—) ajuste e componentes (padrões): (—) Pd^0 e (—) PdO .

Por meio da combinação linear dos espectros obtidos para Pd^0 (folha de Pd) e PdO (obtido a partir da decomposição térmica do PdCl_2 em uma mufla à 600 °C por 2 h), pode-se calcular a composição das espécies de Pd na amostra (Tabela 7). É

interessante perceber que a amostra $\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$, que não apresentou espécies oxidadas de Pd na superfície pela análise de XPS ou picos de PdO na análise de XRD, apresentou 12% de PdO na análise de XANES. A quantidade de PdO observada para a amostra $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$ também foi 10% maior do que aquela determinada por XPS. Para essas duas amostras o erro da medida por análise combinatória em XANES foi alto, como pode ser observado nos ajustes (Figura 34a e b). Os valores determinados para as amostras $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$, $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$ foram mais próximos aos determinados por XPS.

Tabela 7. Especificação de Pd^0/PdO para os catalisadores de AuPd calcinados determinada por combinação linear dos espectros de XANES.

Amostra	Pd^0 (%)	PdO (%)
$\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$	88 ± 2	12 ± 3
$\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$	68 ± 3	32 ± 2
$\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$	18 ± 1	82 ± 2
$\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$	8 ± 1	92 ± 1
$\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$	1 ± 1	99 ± 1

A determinação do número de coordenação (N) para Au e Pd, bem como as espécies coordenantes (Au-Au; Au-Pd; Pd-Pd e Pd-Au) é extremamente importante para entender a distribuição dos metais nas nanopartículas bimetálicas. Um entendimento estrutural das nanopartículas é possível por meio de medidas de EXAFS na borda apenas um dos metais, já que é possível a determinação dos vizinhos de acordo com o seu número atômico (**COUVES; MEEHAN, 1995; LIU; WECHSLER; ZHANG, 2008**), porém medidas de EXAFS nas bordas de absorção dos dois metais (Au e Pd) permitem uma melhor análise estrutural, já que torna

possível a determinação de espécies únicas para cada metal (Au^{3+} , PdO) que possam não estar interagindo com o metal absorvente (**FANG et al., 2011; KAISER et al., 2013; KNECHT et al., 2008; KRUMEICH et al., 2011; MARX; BAIKER, 2009; TENG et al., 2008; TOSHIMA; YONEZAWA, 1998; TOSHIMA et al., 1992**).

A Figura 35 apresenta os dados obtidos para os espectros de absorção de EXAFS para todas as amostras analisadas em função de $k^2\chi(k) \times k$. O termo k^2 multiplicando a função de Exafs $\chi(k)$ é um artifício utilizado para magnificar as oscilações e permitir melhor a visualização de seus detalhes. Pode-se notar que com o aumento da concentração de Pd (e concomitante redução da concentração de Au) há um aumento no ruído em altos valores de k . Isso ocorre pois quanto mais baixa a concentração do metal, menor o salto observado na borda de absorção do metal, e conseqüentemente maior o ruído. Para reduzir o efeito da baixa concentração do átomo absorvedor e adquirir espectros mais bem definidos, as medidas de EXAFS foram realizadas aumentando o tempo de contagem para 4 s e somando mais espectros (número de scans) conforme a concentração de Au era diminuída de amostra em amostra. Para todas as medidas efetuadas na borda L_3 do Au, foram encontrados sinais para as distâncias Au-Au e Au-Pd assim como reportado por Fang e colaboradores (**FANG et al., 2011**). Entretanto pequenas diferenças podem ser observadas pela comparação dos espectros. A aplicação da transformada de Fourier aos dados obtidos permite a disposição dos dados em R , a função radial de EXAFS que apresenta os espectros obtidos em função da distância, em angstroms, do átomo absorvente.

Figura 35. Curvas de $k^2\chi(k) \times k$ para as medidas de EXAFS dos catalisadores preparados na borda L_3 do ouro.

A magnitude (a e b) e a parte imaginária (c e d) dos espectros obtidos pela transformada de Fourier para a borda L_3 do Au são apresentados na Figura 36. É possível observar mudanças mais profundas todas as amostras analisadas, em função da interação do Au com átomos de Pd presentes na esfera de coordenação. As diferenças observadas também podem estar relacionadas à diferença nos números de coordenação que são menores para nanopartículas comparadas ao padrão de Au. Diferenças também são observadas na comparação das curvas obtidas para as nanopartículas bimetálicas antes e depois da calcinação, indicando que ocorreram mudanças nos respectivos números de coordenação.

Figura 36. Espectros de $\text{FT-}\chi(R)$ de EXAFS na borda L_3 do ouro dos catalisadores preparados. (a, b) magnitude e (c, d) parte imaginária da transformada de Fourier.

Uma diminuição na intensidade dos valores de R também pode ser observada com o aumento da concentração de Pd. Essas mudanças podem ser mais facilmente observadas nos espectros contendo a parte imaginária da transformada de Fourier (Figura 36c e d). A diminuição pode ser atribuída uma menor distância interatômica por meio da introdução de átomos de Pd, um reflexo da lei de Vegard (item 4.4.1), pois uma diminuição dos parâmetros de cela deve ser acompanhada por uma diminuição nos comprimentos de ligação. Os valores de R nos espectros tratados pela transformada de Fourier indicam a distância do átomo mais próximo, mas os valores de distância (comprimento de ligação) e de número de coordenação não podem ser facilmente obtidos diretamente dos espectros.

O ajuste das curvas de EXAFS das ligas bimetálicas de AuPd na borda L_3 do ouro foi feito utilizando apenas dois caminhos: um espalhamento na primeira esfera de coordenação por um átomo de Au (Au-Au), e um espalhamento na primeira esfera de coordenação por um átomo de Pd (Au-Pd). A Figura 37 apresenta os ajustes para as amostras não calcinadas. Os valores de números de coordenação (N), distância ao átomo vizinho (R), fator de desordem (Debye-Waller) (σ^2) e correção da energia interna (ΔE_0) são apresentados na Tabela 8. Observa-se um número de coordenação total menor que 12 para todas as amostras, característico para nanopartículas pequenas uma vez que o alto número de átomos na superfície contribui para um menor número de coordenação total comparado ao material mássico. Além disso pode ser observada heterogeneidade nas amostras observando o número de coordenação: a amostra Au_4Pd_1 possui 20% de átomos de Pd, mas apenas 11% do número de coordenação total consiste de ligações Au-Pd, consistente com o enriquecimento superficial observado nas medidas de XPS. O

mesmo efeito é observado para as demais amostras, Au_2Pd_1 (24% medido contra 33% esperado), Au_1Pd_1 (39% medido contra 50% esperado), Au_1Pd_2 (52% medido contra 66% esperado) e Au_1Pd_4 (69% medido contra 80% esperado), indicando segregação metálica entre Au e Pd. Esses resultados diferem daqueles reportados por Meenakshisundaram e colaboradores (**MEENAKSHISUNDARAM et al., 2010**), que sugerem a formação de ligas homogêneas por meio de medidas da homogeneidade das nanopartículas pelas técnicas de TEM e XPS. Os valores das distâncias interatômicas tanto para Au-Au quanto para Pd-Pd diminuíram com o aumento da concentração de Pd nas amostras, mas observa-se um efeito menos notável para a ligação Au-Pd que também pode estar relacionado à segregação metálica. Os valores obtidos para a desordem σ^2 foram aceitáveis para todas as amostras, na ordem de $8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$.

Figura 37. Ajuste dos espectros de EXAFS para a borda de absorção L_3 do ouro das amostras não calcinadas (a, b) Au_4Pd_1 , (c, d) Au_2Pd_1 , (e, f) Au_1Pd_1 , (g, h) Au_1Pd_2 e (i, j) Au_1Pd_4 . (a, c, e, g, i) curvas de $k^2\chi(k) \times k$. (b, d, f, h, j) curvas de $FT-\chi(R)$ mostrando a magnitude (parte inferior) e parte imaginária (parte superior) da transformada de Fourier. (●) dado experimental, (—) ajuste.

Tabela 8. Resultados dos parâmetros de ajuste de EXAFS na borda de absorção L_3 do ouro das amostras não calcinadas (**Figura 37**). N número de coordenação, R distância interatômica, σ^2 fator de Debye-Waller e ΔE_0 correção do núcleo interno.

Amostra	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)
Au ₄ Pd ₁	10,1 ± 0,8 (Au-Au)	2,830 ± 0,006	0,0084 ± 0,0006	5,7 ± 0,5
	1,3 ± 0,4 (Au-Pd)	2,79 ± 0,02	0,007 ± 0,002	
Au ₂ Pd ₁	8,1 ± 0,9 (Au-Au)	2,818 ± 0,008	0,0080 ± 0,0008	6,2 ± 0,6
	2,6 ± 0,5 (Au-Pd)	2,79 ± 0,01	0,006 ± 0,001	
Au ₁ Pd ₁	6,2 ± 0,8 (Au-Au)	2,811 ± 0,008	0,0074 ± 0,0009	6,3 ± 0,6
	3,9 ± 0,6 (Au-Pd)	2,792 ± 0,008	0,0067 ± 0,0009	
Au ₁ Pd ₂	4,9 ± 0,8 (Au-Au)	2,809 ± 0,009	0,008 ± 0,001	6,6 ± 0,5
	5,4 ± 0,5 (Au-Pd)	2,790 ± 0,006	0,0074 ± 0,0006	
Au ₁ Pd ₄	3,1 ± 0,9 (Au-Au)	2,80 ± 0,01	0,008 ± 0,002	6,4 ± 0,6
	7,0 ± 0,6 (Au-Pd)	2,784 ± 0,006	0,0073 ± 0,0006	

O ajuste das curvas de EXAFS das amostras calcinadas na borda L_3 do ouro está apresentado na Figura 38. Os dados extraídos para cada uma das amostras analisadas estão organizados na Tabela 9. A análise comparativa das amostras calcinadas com as amostras não calcinadas sugerem mudanças estruturais ocorridas para todas as amostras. Para as amostras Au₄Pd₁C e Au₂Pd₁C não foram encontradas mudanças significativas nos números de coordenação que continuaram relativamente abaixo dos valores esperados para Au-Pd, sugerindo que não há homogeneização das ligas com o tratamento térmico. Entretanto uma reorganização estrutural pode ser observada pelo aumento do comprimento de ligação Au-Au e Au-Pd e diminuição de σ^2 .

Figura 38. Ajuste dos espectros de EXAFS para a borda de absorção L_3 do ouro das amostras calcinadas de (a, b) Au_4Pd_1C , (c, d) Au_2Pd_1C , (e, f) Au_1Pd_1C , (g, h) Au_1Pd_2C e (i, j) Au_1Pd_4C . (a, c, e, g, i) curvas de $k^2\chi(k) \times k$. (b, d, f, h, j) curvas de $FT-\chi(R)$ mostrando a magnitude (parte inferior) e parte imaginária (parte superior) da transformada de Fourier. (●) dado experimental, (—) ajuste.

Tabela 9. Resultados dos parâmetros de ajuste de EXAFS na borda de absorção L_3 do ouro das amostras calcinadas (**Figura 38**). N número de coordenação, R distância interatômica, σ^2 fator de Debye-Waller e ΔE_0 correção do núcleo interno.

Amostra	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)
Au ₄ Pd ₁ C	10,3 ± 0,9 (Au-Au)	2,834 ± 0,006	0,0075 ± 0,0006	6,1 ± 0,6
	1,4 ± 0,4 (Au-Pd)	2,81 ± 0,01	0,006 ± 0,002	
Au ₂ Pd ₁ C	7,0 ± 0,7 (Au-Au)	2,830 ± 0,007	0,0063 ± 0,0006	6,6 ± 0,6
	2,0 ± 0,5 (Au-Pd)	2,81 ± 0,01	0,005 ± 0,001	
Au ₁ Pd ₁ C	8,0 ± 0,7 (Au-Au)	2,839 ± 0,006	0,0067 ± 0,0006	6,9 ± 0,6
	1,5 ± 0,5 (Au-Pd)	2,83 ± 0,02	0,006 ± 0,002	
Au ₁ Pd ₂ C	9,5 ± 0,9 (Au-Au)	2,840 ± 0,006	0,0073 ± 0,0006	7,1 ± 0,6
	1,9 ± 0,6 (Au-Pd)	2,82 ± 0,01	0,007 ± 0,002	
Au ₁ Pd ₄ C	7,7 ± 0,7 (Au-Au)	2,845 ± 0,006	0,0072 ± 0,0005	7,8 ± 0,6
	2,5 ± 0,8 (Au-Pd)	2,84 ± 0,02	0,009 ± 0,002	

A segregação metálica de Au é facilmente observada nas amostras Au₁Pd₁C, Au₁Pd₂C e Au₁Pd₄C: comparativamente há uma grande diminuição no número de coordenação Au-Pd, acompanhado de um aumento no número de coordenação Au-Au, que está de acordo com o esperado pelas análises de XPS que demonstrou segregação de Pd na superfície das nanopartículas bimetálicas. É interessante também notar um aumento na distância Au-Pd, que sugere a relaxação superficial dos átomos de paládio, juntamente com a oxidação de Pd, concordando com os resultados obtidos por XPS, XRD e XANES que revelam a oxidação de Pd nas amostras calcinadas (**SNEED; YOUNG; TSUNG, 2015**). O fator de desordem σ^2 também foi menor ao observado para as amostras não calcinadas e é consistente

com os dados obtidos a partir das análises de XRD que mostram aumento da fase cristalina das nanopartículas bimetálicas.

O aumento no número de coordenação Au-Au ($N_{\text{Au-Au}}$), relacionado ao baixo número de coordenação Au-Pd ($N_{\text{Au-Pd}}$) observado é consistente com uma reorganização estrutural gerando nanopartículas com um interior (caroço) rico em Au e uma superfície (casca) rica em Pd. No entanto, um estudo mais detalhado das mudanças estruturais sofridas pelas nanopartículas bimetálicas de AuPd pode ser alcançado com medidas da borda K do paládio.

Medidas de boa qualidade na borda K do paládio foram obtidas na linha XDS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A alta energia para a borda de absorção, de mais de 24 keV, é um fator pouco favorável à aquisição de espectros de qualidade devido à grande queda no fluxo de fótons em alta energia nas linhas disponíveis para a absorção de raios X (XAFS1 e XAFS2) que contém dipolos magnéticos de 1,67 T. A introdução de um *Wiggler* de multipolo supercondutor de 4 T na linha XDS permitiu maior fluxo de fótons em energias maiores que 20 keV, tornando possível a análise de amostras de Pd com melhor relação sinal/ruído.

A Figura 39 apresenta os dados obtidos para as medidas de EXAFS na borda K do paládio em função de $k^2\chi(k)$ x k . Pode-se notar uma diminuição muito grande na intensidade dos espectros medidos para as amostras quando comparados com o padrão de Pd. Uma melhor relação sinal/ruído foi observada para as amostras medidas para valores de k progressivamente mais altos em função do aumento da concentração de Pd nas amostras. Essa foi a principal razão da preparação de

catalisadores miméticos, com concentração de nanopartículas bimetálicas seis vezes maior (6% m/m) que os catalisadores inicialmente preparados. Apenas pela combinação da maior concentração de Pd nos catalisadores mimetizados, maior fluxo de fótons da linha XDS do LNLS, maior tempo de aquisição dos espectros juntamente com maior número de espectros adquiridos e pela preparação de pastilhas com espessuras na ordem de 5-6 mm foi possível obter dados de qualidade para a borda K do paládio. Ainda assim, é esperado maior dificuldade no tratamento dos espectros de EXAFS. Pode-se notar que a forma dos espectros de EXAFS obtidos para o Pd é mais complexa que a observada para o Au, porém podem ser observadas mudanças acentuadas entre as amostras calcinadas e não calcinadas.

Figura 39. Curvas de $k^2\chi(k) \times k$ para as medidas de EXAFS dos catalisadores preparados na borda K do paládio.

As transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS para a borda K do paládio são apresentadas na Figura 40 em magnitude (a e b) e a parte imaginária (c e d). As diferenças entre cada uma das amostras foi muito mais acentuada em relação aos espectros obtidos na borda de absorção do Au. As amostras não calcinadas apresentaram grande diferença de intensidade quando comparadas ao espectro obtido para o padrão de Pd. É possível observar mudanças nos picos com o aumento na quantidade de Au em cada amostra. Diferenças também são observadas na comparação das curvas obtidas para as nanopartículas bimetálicas antes e depois da calcinação, destacando-se as amostras $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$, $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$ que apresentam um novo pico intenso para valores de R entre 1 e 2 Å, pico característico para o espalhamento Pd-O. Para as amostras não calcinadas, também é possível confirmar a diminuição nos valores de R com o aumento na concentração de Pd (Figura 40c). Como discutido anteriormente para o ouro, a diminuição foi atribuída a uma redução nos comprimentos de ligação por meio do enriquecimento das ligas com Pd.

Figura 40. Espectros de $\text{FT-}\chi(R)$ de EXAFS na borda K do paládio dos catalisadores preparados. (a, b) magnitude e (c, d) parte imaginária da transformada de Fourier.

O ajuste das curvas de EXAFS das ligas bimetálicas de AuPd na borda K do paládio foi feito utilizando fichas cristalográficas semelhantes às utilizadas para a borda L₃ do ouro, com substituição do centro absorvedor de Au para Pd. Apenas dois caminhos foram necessários para as análises das nanopartículas não calcinadas: um espalhamento na primeira esfera de coordenação por um átomo de Au (Pd-Au), e um espalhamento na primeira esfera de coordenação por um átomo de Pd (Pd-Pd). A Figura 41 apresenta os ajustes obtidos para as amostras não calcinadas. Os dados extraídos do ajuste dos espectros de EXAFS obtidos para as amostras não calcinadas estão organizados na Tabela 10. Os números de coordenação obtidos para as ligações Pd-Au ($N_{\text{Pd-Au}}$) e Pd-Pd ($N_{\text{Pd-Pd}}$) concordam com os ajustes obtidos na borda do ouro, com desvios muito pequenos entre si. Para que os dados estejam de acordo com uma liga aleatória, devem ser observados valores de N próximos entre $N_{\text{Pd-Au}}$ e $N_{\text{Au-Au}}$, pois o número de átomos de Au coordenando um átomo de Au deve ser próximo ao número de átomos de Au coordenando átomos de Pd. Analogamente, valores de N próximos entre $N_{\text{Pd-Pd}}$ e $N_{\text{Au-Pd}}$, com o número de átomos de Pd coordenando um átomo de Au próximo ao número de átomos de Pd coordenando átomos de Pd indicam maior caráter de liga para as nanopartículas. Pequenos desvios observados podem indicar segregação metálica. Os valores para a porcentagem de ligações do tipo Pd-Pd comparado ao número de coordenação total para as amostras foram de: Au₄Pd₁ (13% medido contra 20% esperado), Au₂Pd₁ (27% medido contra 33% esperado), Au₁Pd₁ (39% medido contra 50% esperado), Au₁Pd₂ (57% medido contra 67% esperado) e Au₁Pd₄ (63% medido contra 80% esperado). Esses valores estão muito próximos aos medidos na borda do ouro. Os valores de comprimento de ligação para Pd-Au apresentaram pequena diminuição com o aumento da concentração de Pd nas amostras assim como

observado para as ligações Au-Pd. A ligação Pd-Pd teve seu comprimento de ligação aproximadamente constante em todas as amostras medidas. Os valores obtidos para R_{Pd-Au} foram pouco consistentes com os valores obtidos na borda de absorção do Au. Os fatores de desordem σ^2 aumentaram para nanopartículas mais ricas em Pd apresentando valores próximos aos medidos na borda do Au. Os valores menores observados para as nanopartículas mais ricas em Au podem estar relacionado ao maior erro nas medidas provocado pelo baixo sinal de absorção das amostras com concentração menor de Pd.

Figura 41. Ajuste dos espectros de EXAFS para a borda de absorção K do paládio das amostras não calcinadas (a, b) Au_4Pd_1 , (c, d) Au_2Pd_1 , (e, f) Au_1Pd_1 , (g, h) Au_1Pd_2 e (i, j) Au_1Pd_4 . (a, c, e, g, i) curvas de $k^2\chi(k) \times k$. (b, d, f, h, j) curvas de $\text{FT-}\chi(R)$ mostrando a magnitude (parte inferior) e parte imaginária (parte superior) da transformada de Fourier. (●) dado experimental, (—) ajuste.

Tabela 10. Resultados dos parâmetros de ajuste de EXAFS na borda de absorção K do paládio das amostras não calcinadas (**Figura 41**). N número de coordenação, R distância interatômica, σ^2 fator de Debye-Waller e ΔE_0 correção do núcleo interno.

Amostra	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)
Au ₄ Pd ₁	10 ± 2 (Pd-Au)	2,80 ± 0,01	0,007 ± 0,002	-1,8 ± 0,8
	1.5 ± 0,5 (Pd-Pd)	2,77 ± 0,02	0,004 ± 0,002	
Au ₂ Pd ₁	7 ± 1 (Pd-Au)	2,787 ± 0,009	0,007 ± 0,002	-7,3 ± 0,7
	2.6 ± 0,5 (Pd-Pd)	2,77 ± 0,01	0,005 ± 0,002	
Au ₁ Pd ₁	7 ± 1 (Pd-Au)	2,78 ± 0,01	0,009 ± 0,002	-2,2 ± 0,7
	4,4 ± 0,7 (Pd-Pd)	2,78 ± 0,01	0,008 ± 0,002	
Au ₁ Pd ₂	4 ± 1 (Pd-Au)	2,77 ± 0,01	0,008 ± 0,002	-2,2 ± 0,8
	5,4 ± 0,7 (Pd-Pd)	2,77 ± 0,01	0,008 ± 0,001	
Au ₁ Pd ₄	4 ± 2 (Pd-Au)	2,78 ± 0,02	0,013 ± 0,006	-0,9 ± 0,7
	6,8 ± 0,9 (Pd-Pd)	2,783 ± 0,009	0,009 ± 0,001	

Para as amostras calcinadas, foi necessário introduzir novos caminhos referentes ao PdO. Além do espalhamento na primeira esfera de coordenação por um átomo de Au (Pd-Au), e um espalhamento na primeira esfera de coordenação por um átomo de Pd (Pd-Pd), foram introduzidos um espalhamento na primeira esfera de coordenação por um átomo de O (Pd-O) e dois novos espalhamentos Pd-Pd para o PdO: um espalhamento na primeira esfera de coordenação (Pd-PdO1) e um espalhamento na segunda esfera de coordenação (Pd-PdO2). O ajuste das curvas de EXAFS das amostras calcinadas na borda K do paládio é apresentado na Figura 42 e os respectivos dados extraídos no ajuste das amostras analisadas estão organizados na Tabela 11.

Figura 42. Ajuste dos espectros de EXAFS para a borda de absorção K do paládio das amostras calcinadas de (a, b) $\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$, (c, d) $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$, (e, f) $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$, (g, h) $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ e (i, j) $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$. (a, c, e, g, i) curvas de $k^2\chi(k) \times k$. (b, d, f, h, j) curvas de $\text{FT-}\chi(R)$ mostrando a magnitude (parte inferior) e parte imaginária (parte superior) da transformada de Fourier. (●) dado experimental, (—) ajuste.

Tabela 11. Resultados dos parâmetros de ajuste de EXAFS na borda de absorção K do paládio das amostras calcinadas (**Figura 42**). N número de coordenação, R distância interatômica, σ^2 fator de Debye-Waller e ΔE_0 correção do núcleo interno.

Amostra	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)
Au ₄ Pd ₁ C	12 ± 3 (Pd-Au)	2,80 ± 0,03	0,012 ± 0,007	-2 ± 1
	0,6 ± 0,6 (Pd-Pd)	2,8 ± 0,2	0,021 ± 0,006	
Au ₂ Pd ₁ C	8 ± 3 (Pd-Au)	2,80 ± 0,03	0,006 ± 0,004	-2 ± 2
	1,4 ± 0,8 (Pd-Pd)	2,79 ± 0,06	0,006 ± 0,004	
	1,1 ± 0,9 (Pd-O)	1,98 ± 0,03	0,001 ± 0,001	
	1,1 ± 0,9 (Pd-PdO1)	3,0 ± 0,1	0,007 ± 0,006	
Au ₁ Pd ₁ C	2,2 ± 0,9 (Pd-PdO2)	3,38 ± 0,05	0,007 ± 0,006	3,1 ± 0,7
	2 ± 2 (Pd-Au)	2,82 ± 0,04	0,001 ± 0,001	
	0,3 ± 0,2 (Pd-Pd)	2,82 ± 0,01	0,002 ± 0,002	
	2,9 ± 0,2 (Pd-O)	2,01 ± 0,01	0,001 ± 0,001	
Au ₁ Pd ₂ C	3,1 ± 0,4 (Pd-PdO1)	3,02 ± 0,01	0,005 ± 0,004	3 ± 1
	6,2 ± 0,4 (Pd-PdO2)	3,43 ± 0,01	0,005 ± 0,003	
	3,6 ± 0,5 (Pd-O)	2,01 ± 0,01	0,001 ± 0,001	
	3 ± 1 (Pd-PdO1)	3,03 ± 0,01	0,003 ± 0,003	
Au ₁ Pd ₄ C	6 ± 2 (Pd-PdO2)	3,42 ± 0,01	0,004 ± 0,003	2 ± 1
	3,9 ± 0,5 (Pd-O)	2,01 ± 0,01	0,002 ± 0,001	
	4 ± 1 (Pd-PdO1)	3,03 ± 0,01	0,006 ± 0,002	
Au ₁ Pd ₄ C	8 ± 2 (Pd-PdO2)	3,42 ± 0,01	0,006 ± 0,002	

Os valores obtidos para os números de coordenação das amostras permitem explicar a evolução estrutural observada para boa parte das nanopartículas de AuPd estudadas. Primeiramente, a amostra Au₄Pd₁C não apresentou sinal de oxidação de

Pd devido à ausência do pico relativo à ligação Pd-O entre 1-2 Å, concordando com os resultados obtidos nas análises de XPS e XRD. Os resultados obtidos com as técnicas de XPS e XRD corroboram a observação feita por EXAFS, embora não estejam de acordo com a análise do espectro de XANES (Figura 34a), que indica presença de PdO. É provável que tenha ocorrido um erro na determinação da especiação por XANES como pode ser observado pelo desvio entre o espectro medido e o calculado (Figura 34a). Entre todas as amostras calcinadas, apenas a amostra Au₄Pd₁C não foi oxidada. A estabilidade do Pd como Pd⁰ pode ser explicada observando-se o número de coordenação da ligação Pd-Au (12). Como $N_{\text{Pd-Au}}$ é muito alto e $N_{\text{Pd-Pd}}$ é muito baixo, os átomos de Pd estão essencialmente coordenados apenas por átomos de Au. O valor de $N_{\text{Pd-Au}}$ encontrado também nos informa que os átomos de Pd estão localizados preferencialmente no interior da nanopartícula, não ocupando posições expostas na superfície da nanopartícula. Assim, os átomos de Au conferem uma *blindagem* aos átomos de Pd, impedindo sua oxidação para PdO. Ainda que a técnica de XPS tenha detectado 11% de Pd na superfície da amostra, a técnica também coleta o sinal de camadas mais internas, não expostas à superfície, de acordo com o caminho livre médio para Au e Pd de aproximadamente 18 Å para uma fonte de AlK_α (TANUMA; POWELL; PENN, 2011). Os resultados sugerem que a amostra possui uma estrutura formada por uma liga homogênea, mas com uma camada de Au superficial que o protege da oxidação.

Com o aumento na concentração de Pd na amostra Au₂Pd₁C, o ouro não foi mais capaz de conferir a mesma resistência à oxidação ao Pd como na amostra Au₄Pd₁C. Ainda assim, há um aumento na homogeneidade da estrutura interna da nanopartícula devido a um aumento em $N_{\text{Pd-Au}}$ comparativamente à amostra não

calcinada, mas a localização de átomos de Pd na superfície da nanopartícula é confirmada pelo aparecimento de PdO.

Para a amostra Au₁Pd₁C, quantidades significativas de PdO são observadas. Além disso a diminuição tanto no $N_{\text{Pd-Au}}$ quanto no $N_{\text{Pd-Pd}}$ são fatores que revelam a segregação de Pd na amostra. O valor baixo encontrado para $N_{\text{Pd-Au}}$ indica que não há dissolução de Pd no Au, sugerindo uma interface metálica na nanopartícula, que passa de um caroço rico em ouro para uma área de transição formada por Pd⁰ seguindo para uma superfície formada por PdO. O alto valor de $R_{\text{Pd-Pd}}$ deve-se justamente pelos átomos de Pd⁰ estarem localizados em uma faixa de transição entre a estrutura cúbica do ouro e tetraédrica do PdO. Devido à alta concentração de PdO observado nas amostras Au₁Pd₂C e Au₁Pd₄C, essas amostras foram ajustadas utilizando-se apenas os caminhos provenientes do PdO. Ajustes considerando-se ligações do tipo Pd-Au não foram possíveis de serem incluídas. A interação entre átomos de Pd e Au só pode ser observada na análise dos espectros de EXAFS na borda de absorção do Au e o alto valor de $R_{\text{Au-Pd}}$ encontrado pode ser devido à ligação Au-PdO na interface da nanopartícula segregada. Um caminho considerando o espalhamento Pd(PdO)-Au não foi incluído nos modelos teóricos durante as análises dos espectros de EXAFS. Para todas as amostras, os fatores de desordem σ^2 diminuíram após a calcinação, com exceção da amostra Au₄Pd₁C que pode ter apresentado desvio maior devido ao erro induzido pelo baixo sinal de EXAFS obtido pela baixa concentração de Pd.

Figura 43. Ajuste dos espectros de EXAFS para as borda de absorção L₃ do ouro e K do paládio das amostras reduzidas com H₂ de (a, b) Au₁Pd₂H (AuL₃), (c, d) Au₁Pd₂H (PdK), (e, f) Au₁Pd₄H (AuL₃) e (g, h) Au₁Pd₄H (PdK). (a, c, e, g,) curvas de $k^2\chi(k)$ x k . (b, d, f, h) curvas de FT- $\chi(R)$ mostrando a magnitude (parte inferior) e parte imaginária (parte superior) da transformada de Fourier. (●) dado experimental, (—) ajuste.

As amostras reduzidas com hidrogênio também foram analisadas por EXAFS nas bordas L_3 do ouro e K do paládio. Os ajustes obtidos para os espectros estão apresentados na Figura 43 e na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados dos parâmetros de ajuste de EXAFS nas bordas de absorção L_3 do ouro e K do paládio das amostras reduzidas com H_2 (**Figura 43**). N número de coordenação, R distância interatômica, σ^2 fator de Debye-Waller e ΔE_0 correção do núcleo interno.

Amostra	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)
Au ₁ Pd ₂ H	6,5 ± 0,9 (Au-Au)	2,813 ± 0,009	0,007 ± 0,001	
	4,5 ± 0,6 (Au-Pd)	2,794 ± 0,007	0,0057 ± 0,0008	6,9 ± 0,6
	5 ± 2 (Pd-Au)	2,79 ± 0,02	0,009 ± 0,003	(AuL ₃)
	7,9 ± 0,8 (Pd-Pd)	2,749 ± 0,006	0,0069 ± 0,0006	
	0,8 ± 0,5 (Pd-O)	1,99 ± 0,03	0,008 ± 0,001	-0,9 ± 0,3
	0,8 ± 0,5 (Pd-PdO1)	3,07 ± 0,04	0,0035 ± 0,0009	(PdK)
	2 ± 1 (Pd-PdO2)	3,49 ± 0,05	0,004 ± 0,004	
Au ₁ Pd ₄ H	5,4 ± 0,8 (Au-Au)	2,817 ± 0,009	0,0067 ± 0,0009	
	5,1 ± 0,7 (Au-Pd)	2,795 ± 0,007	0,0059 ± 0,0008	7,2 ± 0,6
	3 ± 2 (Pd-Au)	2,78 ± 0,03	0,02 ± 0,01	(AuL ₃)
	9,1 ± 0,5 (Pd-Pd)	2,79 ± 0,02	0,0062 ± 0,0003	
	0,6 ± 0,1 (Pd-O)	2,00 ± 0,02	0,005 ± 0,003	-0,7 ± 0,5
	0,6 ± 0,1 (Pd-PdO1)	2,93 ± 0,01	0,0035 ± 0,0009	(PdK)
	0,12 ± 0,2 (Pd-PdO2)	3,45 ± 0,04	0,010 ± 0,008	

Em uma primeira análise, pode-se notar a baixa intensidade do pico característico para PdO nas duas amostras Au₁Pd₂H e Au₁Pd₄H analisadas na borda K do paládio. A análise comparativa dos números de coordenação obtidos para as amostras

reduzidas com H_2 com as amostras não calcinadas Au_1Pd_2 e Au_1Pd_4 (Tabela 8 e Tabela 10) e calcinadas Au_1Pd_2C e Au_1Pd_4C (Tabela 9 e Tabela 11) para a borda L_3 do ouro em ambos os casos há um decréscimo em N_{Au-Au} acompanhado por um aumento em N_{Au-Pd} . Para a borda de absorção K do paládio, há um aumento em N_{Pd-Pd} , sendo que os valores de número de coordenação determinados para PdO diminuem consideravelmente. Os resultados obtidos por XPS não detectaram PdO na superfície das amostras reduzidas com hidrogênio. A diminuição considerável nos sinais de Au na superfície das nanopartículas, juntamente com a análise de XRD da amostra Au_1Pd_4H que mostrou formação de uma fase rica em Pd por meio da segregação metálica, sugerem que a estrutura das nanopartículas reduzidas apresenta um interior rico em Au, uma região de transição formada por uma mistura de Au e Pd, seguida por uma casca rica em Pd. O aparecimento de PdO pode significar que a redução das nanopartículas se deu de fora para dentro, não sendo completa para o tempo de redução empregado.

4.4.3. Evolução estrutural de nanopartículas bimetálicas de AuPd

A partir dos dados obtidos XPS, XRD, XANES e EXAFS serão propostas estruturas para as nanopartículas bimetálicas de AuPd estudadas conforme descrito a seguir.

As nanopartículas de composição **Au₄Pd₁** apresentaram superfície rica em Au como determinado na análise por XPS, indicando segregação de Pd para o interior da nanopartícula. Estudos de EXAFS mostraram que os valores de número de coordenação para as ligações Au-Pd e Pd-Au estão abaixo dos esperados para uma nanopartícula formada por uma liga homogênea, mas o valor para $N_{\text{Pd-Au}}$ é suficientemente alto para sugerir dispersão na nanopartícula. Após a calcinação, a amostra **Au₄Pd₁C** não apresentou formação de PdO como determinado pelas técnicas de XPS, EXAFS e XRD, mas teve um enriquecimento da superfície em Pd e os números de coordenação medidos na borda do Au permaneceram iguais, mas para a borda do paládio foi possível notar um aumento no valor de $N_{\text{Pd-Au}}$ para 12, indicando presença de Pd exclusivamente no interior da nanopartícula, com dispersão homogênea. O enriquecimento superficial de Pd deve-se à reorganização de átomos de Pd no interior da nanopartícula, mas não ocorre migração de Pd para a superfície (Figura 44a).

Para o catalisador de composição **Au₂Pd₁**, as análises por XPS indicaram superfície rica em Au, sugerindo segregação de Pd para o interior das nanopartículas. As análises por EXAFS na borda L_3 do ouro e K do paládio também sugeriram segregação metálica. O catalisador calcinado **Au₂Pd₁C**, teve aumento na

concentração de Pd superficial e 20% do total de paládio foi oxidado a PdO. As análises de EXAFS indicaram diminuição do $N_{\text{Au-Pd}}$ devido à formação de PdO na superfície das nanopartículas (Figura 44b), mas sugerem um aumento na homogeneidade da estrutura interna da nanopartícula devido a um aumento em $N_{\text{Pd-Au}}$.

O catalisador **Au₁Pd₁**, apresentou composição superficial levemente rica em Au como determinado pela técnica de XPS. As análises de EXAFS revelaram pequena segregação metálica, na ordem de 10% nas análises para as bordas L₃ do ouro e K do paládio. A amostra do catalisador calcinado **Au₁Pd₁C**, apresentou composição superficial próxima à esperada, porém com oxidação dos átomos de Pd da ordem de 70%. As análises de EXAFS mostraram segregação metálica e grande diminuição do $N_{\text{Pd-Au}}$. A estrutura das nanopartículas é formada por um caroço rico em ouro, por uma área de transição formada por AuPd⁰ seguindo para uma superfície formada por PdO (Figura 44c).

Figura 44. Representação esquemática do arranjo atômico das espécies de Au e Pd nas nanopartículas dos catalisadores (a) Au₄Pd₁, (b) Au₂Pd₁ e (c) Au₁Pd₁.

A análise por XPS do catalisador de composição **Au₁Pd₂** (Figura 45a) mostrou composição superficial muito próxima à esperada para nanopartículas homogêneas. Uma pequena segregação metálica foi observada nas bordas L₃ do ouro e K do paládio e pode estar relacionada ao desvio observado na aplicação da lei de Vegard aos parâmetros de cela calculados por XRD. Após calcinação, o catalisador **Au₁Pd₂C** teve enriquecimento superficial em Pd, e espécies de PdO e Au³⁺ foram encontradas nas análises de XPS. As análises de EXAFS sugerem segregação de

Pd superficial, onde apenas PdO pode ser detectado. O baixo número de coordenação para Au-Pd sugere a aproximação para uma estrutura do tipo caroço-casca com Au⁰ no interior, recoberto por uma camada de PdO. A amostra **Au₁Pd₂H** mostrou um aumento da segregação de Pd superficial, porém apenas espécies reduzidas de Pd e Au foram encontradas na superfície das nanopartículas pela técnica de XPS. Pela técnica de EXAFS foi possível verificar a presença de pequena quantidade de PdO não reduzido, que deve se encontrar longe da superfície. O aumento no valor de N_{Au-Pd} e N_{Pd-Au} sugere a formação de uma interface composta por uma mistura de Au e Pd em uma nanopartícula do tipo caroço(Au)-casca(Pd).

Resultados análogos foram encontrados para os catalisadores de composição **Au₁Pd₄** (Figura 45b): a composição superficial de Au e Pd estudada pela técnica de XPS foi muito próxima à esperada para uma liga homogênea. Entretanto, uma pequena segregação metálica da ordem de 10% foi observada na análise comparativa dos números de coordenação obtidos para N_{Au-Pd} e N_{Pd-Au}. A calcinação do catalisador **Au₁Pd₄C** mostrou enriquecimento superficial em Pd e espécies de PdO e Au³⁺ foram encontradas nas análises de XPS. Houve uma oxidação quase completa de todos os átomos de Pd como mostrado pelas técnicas de XPS (93%) e XANES (99%). As análises de EXAFS sugerem segregação de Pd superficial (apenas PdO detectado na borda K do paládio) e o baixo número de coordenação para Au-Pd também sugere a aproximação para uma estrutura do tipo caroço-casca com Au⁰ no interior, recoberto por uma camada de PdO. A amostra **Au₁Pd₄H** mostrou um novo aumento da segregação de Pd superficial da ordem de 95% Pd e apenas espécies reduzidas de Pd e Au na superfície foram encontradas a partir técnica de XPS. A análise por XRD da amostra mostrou segregação metálica entre

Au^0 e Pd^0 . As análises de EXAFS mostraram presença de pequena quantidade de PdO não reduzido, que não foi detectado na superfície pela técnica de XPS. Assim como na amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{H}$, o aumento no valor de $N_{\text{Au-Pd}}$ e $N_{\text{Pd-Au}}$ sugere a formação de uma interface composta por uma mistura da Au e Pd em uma nanopartícula do tipo caroço(Au)-casca(Pd) mas a segregação completa e formação de nanopartículas de Pd não pode ser descartada uma vez que após a calcinação, um grande número de nanopartículas muito ricas em Pd foi encontrado pela técnica de TEM-XEDS.

Figura 45. Representação esquemática do arranjo atômico das espécies de Au e Pd nas nanopartículas dos catalisadores (a) Au_1Pd_2 e (b) Au_1Pd_4 .

4.5. Correlação entre estrutura e atividade catalítica para catalisadores bimetálicos de AuPd

4.5.1. Avaliação da composição superficial de nanopartículas de AuPd na reação de oxidação de monóxido de carbono

A oxidação de monóxido de carbono (CO) tem sido utilizada como uma reação modelo para o estudo de superfícies metálicas **(SINGH; XU, 2013)** e pode ser útil para o estudo de catalisadores bimetálicos. Enquanto o ouro adsorve bem o monóxido de carbono, ele não adsorve fortemente ou ativa O_2 e, portanto, essa reação é altamente afetada pela presença de um segundo metal capaz de adsorver O_2 como é o caso do paládio **(HARUTA, 2004; HARUTA et al., 1987; LIU et al., 2009; WANG; CHANG; MOU, 2005)**.

Os catalisadores preparados foram estudados na reação de oxidação do monóxido de carbono para dióxido de carbono (CO_2) em fase gasosa. As reações foram estudadas com amostras de 15 mg de catalisador inseridas em um tubo de quartzo de 20 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro sendo empacotado entre duas porções de lã de quartzo. O tubo de quartzo foi inserido em um microrreator e alimentado com um fluxo de gás contínuo totalizando 100 mL min^{-1} com mistura de 1,75% CO e 7% O_2 em argônio. O reator foi aquecido com uma rampa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$

min^{-1} e os sinais de CO e CO_2 e Ar (padrão) foram analisados por um espectrômetro de massas acoplado ao sistema.

A Figura 46 apresenta as curvas de oxidação para as amostras monometálicas de Au e Pd. Os catalisadores constituídos por Pd monometálico apresentaram conversão de 100% de CO para CO_2 , sendo que uma diminuição em aproximadamente 100 °C na temperatura em que a conversão foi observada ocorreu após a calcinação do catalisador. Os catalisadores mantiveram a atividade em temperaturas de até 500 °C. As amostras de Au monometálico não apresentaram conversão completa para a reação estudada tanto na sua forma não calcinada quanto na forma calcinada. Houve apenas uma pequena redução na temperatura em que a conversão foi observada após calcinação. No entanto a amostra de Au não calcinada apresenta uma diminuição da atividade em temperaturas superiores a 400 °C sugerindo que mudanças estruturais ocorrem nas nanopartículas de Au em altas temperaturas.

Figura 46. Curvas de oxidação de CO para os catalisadores de Au e Pd monometálicos (a) não calcinados e (b) calcinados. (●) CO (Pd) e (●) CO₂ (Pd). (●) CO (Au) e (●) CO₂ (Au).

A composição das nanopartículas bimetálicas influenciam a temperatura de conversão de CO para CO₂. A amostra Au₄Pd₁ (Figura 47a) apresentou baixa conversão e temperatura de reação mais elevada do que a observada para nanopartículas monometálicas de Au. Entretanto, por meio do seu tratamento térmico foi possível alcançar conversões próximas a 100% mesmo que em temperatura superior à observada para a reação dos catalisadores de Au monometálico. Uma diferença marcante foi o comportamento em temperatura maior que 400 °C, sem sinal de desativação observado para os catalisadores monometálicos de Au.

A influência do Pd sobre o comportamento catalítico das nanopartículas preparadas é mais facilmente avaliada para as amostras com maior concentração de Pd. A amostra Au₂Pd₁ (Figura 47b) apresentou grande diferença entre as amostras calcinadas e não calcinadas. Apesar da temperatura de reação superior à do Au monometálico para a amostra não calcinada, uma queda de mais de 150 °C na temperatura necessária para a reação ocorrer foi observada após a calcinação. A segregação superficial de paládio aliada à sua oxidação pode ter servido como ponto chave para essa diminuição de temperatura (e consequente aumento de atividade catalítica).

Um efeito muito interessante no comportamento catalítico das amostras de composição Au₁Pd₁ (Figura 47c) foi observado. A amostra não calcinada que apresentou conversão completa para CO em aproximadamente 300 °C, sofreu uma rápida perda de atividade da ordem de 10%. Já na amostra calcinada houve uma diminuição na temperatura para a conversão completa do monóxido de carbono em

100 °C mas espécies superficiais mais ativas também foram formadas, possibilitando conversões próximas a 20% para temperaturas inferiores à 100 °C. Outro ponto de destaque é que o catalisador calcinado não perde a atividade até a temperatura de 500 °C.

Figura 47. Curvas de oxidação de CO para os catalisadores bimetálicos (a) Au_4Pd_1 , (b) Au_2Pd_1 e (c) Au_1Pd_1 . (●) CO e (●) CO_2 (não calcinados). (●) CO e (●) CO_2 (calcinados).

As nanopartículas de composição Au_1Pd_2 apresentaram atividade em baixas temperaturas, com um aumento gradual de conversão até 30% desde 50 °C até a temperatura de 250 °C quando teve um aumento abrupto da atividade catalítica, chegando a 100% de conversão de CO. O catalisador calcinado apresentou

atividade em temperatura de 200 °C, sendo 50 °C mais baixa que a atividade do catalisador não calcinado para a conversão total, mas a conversão inicial observada para baixas temperaturas foi perdida. Isso pode estar relacionado ao crescimento das nanopartículas como observado pelos valores de tamanhos obtidos por TEM. Uma forte dependência da atividade com o tamanho de nanopartículas de ouro na oxidação do CO tem sido amplamente discutida na literatura (**BOND; LOUIS; THOMPSON, 2006; HARUTA et al., 1987**). A redução do catalisador calcinado com hidrogênio, formando o catalisador $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{H}$, aumentou a temperatura observada para conversão completa do monóxido de carbono para 225 °C, mas foi observada alguma atividade inicial a partir de temperaturas de 150 °C. Até o momento não temos nenhuma explicação para esse aumento na temperatura da reação de oxidação de CO pelo catalisador previamente reduzido. Certamente seria importante estudar a adsorção de CO em PdO e Pd^0 por técnicas de espectroscopia vibracional in situ.

O catalisador Au_1Pd_4 não mostrou atividade catalítica a baixas temperaturas (abaixo de 150 °C), mas sua temperatura para conversão total variou de forma progressiva, diminuindo em 40 °C para a amostra calcinada e em aproximadamente 30°C para a amostra reduzida com hidrogênio com respeito à amostra como preparada que apresenta atividade em 234 °C. O aumento da atividade do catalisador $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{H}$ comparado à redução de atividade sofrida pelo catalisador $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{H}$ sugere que a segregação metálica mais intensa observada para $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{H}$ pode ter contribuído com o aumento de atividade catalítica, porém esse aspecto em particular deverá ser estudado em mais detalhe.

Figura 48. Curvas de oxidação de CO para os catalisadores bimetálicos (a) Au_1Pd_2 e (b) Au_1Pd_4 . (●) CO e (●) CO_2 (não calcinados). (●) CO e (●) CO_2 (calcinados). (●) CO e (●) CO_2 (reduzidas com H_2).

A Figura 49 apresenta os dados extraídos (em $1/T$) das curvas catalíticas para a temperatura onde foi observado 50% de conversão de CO para CO_2 ($T_{50\%}$). Observa-se um aumento de atividade com o aumento na concentração de Pd para as amostras não calcinadas. Todas as amostras apresentaram aumento de atividade após a calcinação, mas as amostras $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$, $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$ apresentaram atividades semelhantes que pode estar relacionado à alta presença de PdO na superfície das nanopartículas. Ainda assim, os valores observados para $T_{50\%}$ dessas amostras é inferior ao observado para nanopartículas de Pd monometálico. É possível que a presença de átomos de Au e de Au^{3+} isolados pode estar contribuindo para o abaixamento da $T_{50\%}$. As mudanças observadas para as nanopartículas reduzidas com hidrogênio $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{H}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{H}$ sugerem que o efeito de segregação metálica e o enriquecimento de paládio na superfície das nanopartículas tem um papel importante no comportamento catalítico observado.

Figura 49. Atividade para os catalisadores na oxidação de CO em $1/T$ medida na temperatura para a conversão de 50% CO para CO_2 para os catalisadores preparados em função da fração molar de Pd. (■) catalisadores não calcinados, (●) catalisadores calcinados, (▲) catalisadores reduzidos com H_2 e (◆) catalisadores monometálicos não calcinados e (★) catalisadores monometálicos calcinados.

A Figura 50 apresenta os dados obtidos para a Figura 49 em função da composição de superfície das nanopartículas estudadas por XPS. Para as amostras não calcinadas é possível observar uma tendência próxima a linear para a atividade em função da composição, ainda que um efeito de sinergia entre Au e Pd pode ser observado por meio da elevada atividade em composições de Pd superficial maiores que 30%. O mesmo efeito foi observado para as nanopartículas calcinadas, mas a atividade se mantém igual para nanopartículas de composição de Pd maior que 50% para as mesmas amostras. A formação de óxido de paládio na superfície das nanopartículas pode ter contribuído para a estabilização da atividade com o aumento da composição de Pd. O elevado enriquecimento superficial observado para as nanopartículas reduzidas com H_2 mostrou que nanopartículas com superfícies mais

ricas em Pd apresentam um pico de atividade, mas mesmo havendo segregação metálica como observado pelas técnicas de XPS, XRD e EXAFS um efeito de sinergia entre Au e Pd é mantido comparando a elevada atividade da amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{H}$ com a atividade das nanopartículas monometálicas de Pd. A amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{H}$ que mostrou queda na atividade catalítica comparada à amostra calcinada $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ apresentou atividade catalítica muito próxima do catalisador Au_1Pd_4 que possui composição superficial semelhante e também apresenta apenas espécies reduzidas de Au e Pd na superfície das nanopartículas.

Figura 50. Atividade para os catalisadores na oxidação de CO em $1/T$ medida na temperatura para a conversão de 50% CO para CO_2 para os catalisadores preparados em função da fração molar de Pd superficial medida por XPS. (■) catalisadores não calcinados, (●) catalisadores calcinados, (▲) catalisadores reduzidos com H_2 e (◆) catalisadores monometálicos não calcinados e (★) catalisadores monometálicos calcinados.

4.5.2. Estudo da atividade de nanopartículas de AuPd na reação de oxidação do álcool benzílico

A atividade catalítica das nanopartículas bimetálicas de AuPd foi estudada na oxidação do álcool benzílico. Trata-se de uma reação bem estudada na literatura em que há um efeito de sinergia entre ouro e paládio. O ouro é reconhecido por sua alta seletividade para a oxidação de alcoóis a aldeídos (**PRATI; ROSSI, 1998; TSUNOYAMA et al., 2005**), porém somente baixas conversões são alcançadas na ausência de base (**OLIVEIRA; KIYOHARA; ROSSI, 2010**). Ainda que a atividade catalítica do paládio seja relativamente maior que do ouro, baixas seletividades para aldeído são encontradas (**ENACHE et al., 2006; SILVA et al., 2014**). Um efeito de sinergia entre Au e Pd já foi descrito, mostrando que altas conversões podem ser obtidas com manutenção da seletividade com nanopartículas de AuPd, dispensando o emprego de base na mistura reacional. Enquanto o emprego de base é necessário para a abstração de um próton no carbono- β do álcool por uma espécie peróxido adsorvida na superfície do Au, a etapa determinante da reação de oxidação com o emprego de Pd é a transferência de um átomo de hidrogênio a partir do carbono- β formando um hidreto de paládio (**ENACHE et al., 2006; MEENAKSHISUNDARAM et al., 2010; SILVA; LANDERS; ROSSI, 2013; SILVA et al., 2014; VILLA et al., 2009**). A oxidação do álcool benzílico catalisada por nanopartículas de AuPd pode seguir por dois mecanismos distintos: a oxidação direta por O_2 com formação de benzaldeído ou pela reação de desproporcionamento, formando tolueno e benzaldeído. A reação de oxidação do álcool benzílico catalisada por AuPd segue as seguintes etapas elementares (Figura 51) (**SILVA et al., 2014**):

(1) Adsorção do álcool: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} (\text{g}) + * \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}^*$

(2) Adsorção do oxigênio: $\text{O}_2 (\text{g}) + 2 * \rightarrow 2 \text{O}^*$

(3) Primeira transferência de H: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}^* + \text{OH}^*$

(4) Segunda transferência de H: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}^* + \text{H}_2\text{O}^*$

(5) Dessorção da água: $\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + *$

(6) Dessorção do aldeído: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}^* \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} (\text{g}) + *$

(7) Caminho não-seletivo para a formação de ácido:

Figura 51. Esquema das reações que ocorrem na oxidação do álcool benzílico por nanopartículas metálicas.

A reação de desproporcionamento não ocorre em catalisadores monometálicos de Au, porém a adição de Pd possibilita a formação de tolueno. O controle do mecanismo de oxidação do álcool pode ser realizado pelo emprego de um suporte capaz de inibir a reação de desproporcionamento (**SANKAR et al., 2011**). No presente estudo não foram encontradas concentrações expressivas de tolueno para todas as amostras analisadas, sugerindo que o suporte formado por SiO₂ desfavorece a reação de desproporcionamento. A formação de ácido benzoico se dá pela oxidação direta do benzaldeído e a formação de benzoato de benzila pode proceder de duas formas: reação do álcool com o ácido formado, ou reação do benzaldeído com o álcool benzílico, formando um hemiacetal que posteriormente é oxidado, formando éster (**DIMITRATOS et al., 2009**). Cálculos por DFT para superfícies de AuPd mostraram que uma menor seletividade para benzaldeído é encontrada para nanopartículas mais ricas em Pd devido à adsorção de benzaldeído mais fortemente observada, facilitando a reação de oxidação do benzaldeído na superfície das nanopartículas (**SILVA et al., 2014**).

As condições reacionais foram baseadas em estudos anteriores, na temperatura de 100 °C e pressão de 6 bar de O₂ (**SILVA; LANDERS; ROSSI, 2013; SILVA, 2011**). As reações de oxidação foram acompanhadas em função do tempo com a retirada de alíquotas das amostras para determinação do perfil cinético da oxidação do álcool benzílico. Amostras foram coletadas com uma seringa introduzida no reator em diferentes intervalos de tempo, após o mesmo ser resfriado e a pressão de O₂ reduzida à pressão atmosférica. A Figura 52 apresenta resultados obtidos na análise das curvas cinéticas para as nanopartículas monometálicas de Au e Pd.

O catalisador formado por nanopartículas monometálicas de Au apresentou conversão de 6% após 2,5 h de reação. Embora a conversão para ácido benzoico tenha sido baixa, a seletividade para benzaldeído foi prejudicada pela formação de éster. Como a baixa concentração de moléculas de ácido benzoico foi detectada, o mecanismo para a formação de éster deve seguir majoritariamente pela rota do hemiacetal.

Figura 52. Curvas cinéticas para a oxidação do álcool benzílico com os catalisadores monometálicos de (a) Au e (b) Pd. (■) conversão e seletividades: (Δ) benzoato de benzila (○) benzaldeído (□) ácido benzoico. (—) ajuste das curvas.

Embora possuam uma alta atividade catalítica para a oxidação do álcool benzílico (96% de conversão em 2,5 h), nanopartículas de Pd monometálico demonstram queda na seletividade como observado na Figura 52b. Altos valores de conversão são rapidamente alcançados, mas conforme a concentração de álcool benzílico diminui, o benzaldeído formado é rapidamente oxidado a ácido, alcançando um equilíbrio com a presença de 60% de ácido. Nanopartículas monometálicas calcinadas de Au e Pd suportadas também foram testadas, mas não apresentaram atividade catalítica no tempo observado para as reações.

As nanopartículas bimetálicas de AuPd suportadas foram estudadas sistematicamente na reação de oxidação do álcool benzílico e comparadas com suas respectivas amostras calcinadas e reduzidas com H_2 . A amostra Au_4Pd_1 (Figura 53a) mostrou a menor conversão para todos os catalisadores estudados, inclusive foi menor que a observada para nanopartículas de Au monometálico. No entanto é observada menor formação de éster, conferida pela interação do Au com átomos de Pd. Após sua calcinação, a amostra Au_4Pd_1C (Figura 53b) apresentou aumento na atividade catalítica, chegando a valores de conversão de 16% com seletividade para benzaldeído mantida próxima a 100%. O pequeno aumento na porcentagem de Pd superficial observado para o catalisador nas análises de XPS, associado à pequena mudança estrutural elucidada pelas análises de EXAFS nos mostra que o aumento na atividade pode estar mais intimamente relacionado à remoção do estabilizante na superfície das nanopartículas na etapa de calcinação.

O catalisador composto por nanopartículas de Au_2Pd_1 (Figura 53c) possui estrutura próxima à elucidada para as nanopartículas de composição Au_4Pd_1 e mostrou conversão maior que a amostra mais rica em Au. Este comportamento está ligado à maior concentração de átomos de Pd na superfície, e é um efeito exclusivo da composição do catalisador. Um grande aumento de atividade foi observado para o catalisador após sua calcinação (Au_2Pd_1C). Além de um novo aumento na concentração superficial de Pd, foi observado por meio da técnica de XPS a presença de átomos de Pd oxidados na superfície do catalisador. Esse fator pode estar intimamente relacionado ao grande aumento de atividade catalítica observado para a amostra e será discutido mais a frente.

Figura 53. Curvas cinéticas para a oxidação do álcool benzílico com os catalisadores bimetálicos (a) Au_4Pd_1 , (b) Au_4Pd_1C , (c) Au_2Pd_1 , (d) Au_2Pd_1C , (e) Au_1Pd_1 e (f) Au_1Pd_1C . (■) conversão e seletividades: (Δ) benzoato de benzila (○) benzaldeído (□) ácido benzoico. (—) ajuste das curvas.

A amostra de composição Au_1Pd_1 (Figura 53e) nos mostra que a atividade catalítica está intimamente ligada à presença de espécies de Pd superficiais. Um aumento considerável na atividade catalítica pode ser observado ao comparar a atividade catalítica medida para Au_1Pd_1C com as amostras calcinadas mais ricas em Au. O

tratamento da amostra por calcinação forma uma estrutura próxima à do tipo caroço-casca (item 4.4.3). Esse tipo de estrutura apresenta atividade catalítica excepcional, alcançando altos valores de conversão em poucos minutos. Entretanto a presença de átomos de Pd^0 juntamente com átomos de PdO próximos à superfície provocam a perda de seletividade por meio da oxidação das moléculas de benzaldeído formando ácido benzóico.

As amostras mais ricas em Pd apresentaram alta conversão para o álcool benzílico mesmo para os catalisadores não calcinados (Figura 54). A amostra Au_1Pd_2 , possui alta concentração superficial de Pd, derivada da sua composição, comparativamente a concentração de Pd na superfície da amostra Au_1Pd_4 . Essa diferença composicional não é notada na conversão do álcool benzílico que segue em velocidades próximas nas duas amostras. Nota-se uma mudança nas seletividades de cada um dos catalisadores, sendo que houve maior conversão do benzaldeído formado em ácido para a amostra mais rica em Au.

Os catalisadores calcinados apresentaram estrutura muito próxima a de um núcleo de ouro e uma casca formada por espécies oxidadas de Pd. Nota-se que as reações conduzidas na presença dos catalisadores $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$ progrediram rapidamente assim como a reação observada para a amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$. Entretanto diferenças na seletividade observada sugerem que a presença de átomos de Pd^0 na superfície dos catalisadores oxidados favorece a oxidação do benzaldeído para ácido benzóico.

Figura 54. Curvas cinéticas para a oxidação do álcool benzílico com os catalisadores bimetálicos (a) Au_1Pd_2 , (b) $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$, (c) Au_1Pd_4 e (d) $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$. (■) conversão e seletividades: (Δ) benzoato de benzila (○) benzaldeído (□) ácido benzoico. (—) ajuste das curvas.

As amostras reduzidas com hidrogênio também foram estudadas na reação de oxidação do álcool benzílico (Figura 55). Comparativamente às amostras calcinadas, houve uma queda na atividade catalítica. Como sugerido pelas análises de EXAFS há uma segregação entre Au e Pd, mas apesar da segregação a seletividade do catalisador para benzaldeído permanece mais alta que a de nanopartículas monometálicas de paládio, sugerindo que o efeito de sinergia com o Au não é completamente perdido. Além disso, a alta atividade catalítica para as amostras calcinadas sugere que a presença de óxidos de Pd, que são eliminados da superfície após as etapas de redução, são fundamentais para a confecção de catalisadores extremamente ativos na reação de oxidação do álcool benzílico.

Figura 55. Curvas cinéticas para a oxidação do álcool benzílico com os catalisadores bimetálicos (a) Au₁Pd₂H e (b) Au₁Pd₄H. (■) conversão e seletividades: (Δ) benzoato de benzila (○) benzaldeído (□) ácido benzoico. (—) ajuste das curvas.

As velocidades iniciais para cada um dos catalisadores empregados nas reações de oxidação do álcool benzílico foram extraídas das curvas cinéticas e estão apresentadas na Figura 56 e foram corrigidas pela quantidade molar (Au+Pd) presente em cada catalisador. Um máximo de atividade foi observado para a composição Au₁Pd₂ tanto para as amostras calcinadas quanto as amostras não calcinadas. Comparativamente ao Pd monometálico, as amostras não calcinadas apresentaram atividade inferior, mas por meio da calcinação das nanopartículas um aumento de cinco vezes na atividade catalítica foi observado.

Após a redução das amostras calcinadas, uma nova queda na atividade catalítica é observada, que pode ser atribuída à um novo aumento no tamanho médio das nanopartículas, provocada pelo aquecimento à 500 °C e à segregação metálica entre Au e Pd como comprovado pela técnica de EXAFS e principalmente a eliminação das espécies oxidadas de Pd da superfície das nanopartículas bimetálicas.

Figura 56. Atividade catalítica em mol de álcool convertido por mol de metal por minuto para os catalisadores preparados em função da fração molar de Pd. (■) catalisadores não calcinados, (●) catalisadores calcinados, (▲) catalisadores reduzidos com H_2 e (◆) catalisadores monometálicos.

A Figura 57 apresenta os dados de velocidades iniciais observadas para os catalisadores em função da composição superficial medida por XPS. A baixa atividade observada para os catalisadores mais ricos em Au (Au_4Pd_1 e Au_2Pd_1) é mais facilmente observada pela comparação com a atividade do catalisador monometálico de Au. A queda na atividade catalítica dos catalisadores reduzidos com hidrogênio pode ser mais facilmente observada em função das suas respectivas composições superficiais, que acompanham a tendência das nanopartículas não calcinadas, que também não possuem espécies oxidadas de Pd na sua composição.

Figura 57. Atividade catalítica em mol de álcool convertido por mol de metal por minuto para os catalisadores preparados em função da fração molar superficial de Pd determinada por XPS. (■) catalisadores não calcinados, (●) catalisadores calcinados, (▲) catalisadores reduzidos com H₂ e (◆) catalisadores monometálicos.

5. CONCLUSÕES

Catalisadores compostos por ligas bimetálicas de AuPd de composição variável suportados em nanopartículas de magnetita revestidas por sílica foram preparados pela deposição de nanopartículas bimetálicas estabilizadas por PVA em um suporte a base de sílica funcionalizada com grupos amino. O uso de grupos $-NH_2$ superficiais se mostrou fundamental para a impregnação metálica em concentrações de 1% (Au + Pd). A mesma metodologia foi empregada na preparação de catalisadores miméticos utilizados para análises estruturais de XPS, XRD e XAS, formados pela deposição das nanopartículas bimetálicas de AuPd em sílica funcionalizadas com grupos amino, que permitiu impregnação metálica com concentrações de 6% (Au + Pd).

A análise por TEM das amostras preparadas mostrou tendência para aumento de tamanho das nanopartículas com o aumento da concentração de Pd para as amostras não calcinadas. Um aumento mais expressivo no tamanho das nanopartículas após a calcinação foi observado para as nanopartículas com maior concentração de Au, que devem possuir ponto de fusão inferior ou maior mobilidade comparadas às nanopartículas ricas em Pd.

As amostras de composição Au_2Pd_1 , Au_1Pd_1 e Au_1Pd_4 foram investigadas por TEM-XEDS permitindo traçar tendências composicionais relacionadas ao tamanho das nanopartículas. Foi observado que a composição (relação Au:Pd) pode variar em

função do tamanho das nanopartículas, um aspecto muito pouco discutido na literatura. A amostra Au_1Pd_4 apresentou nanopartículas pequenas mais ricas em Pd. As amostras Au_1Pd_1 e Au_2Pd_1 apresentaram nanopartículas pequenas mais ricas em Au. Após a calcinação foi observada maior dispersão composicional para as amostras de composição $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$. A amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$ apresentou uma maior homogeneização composicional.

A análise da composição superficial das nanopartículas preparadas por XPS mostrou enriquecimento superficial de Au nas nanopartículas não calcinadas, reflexo da menor energia livre de superfície do Au. Após a calcinação um aumento superficial de Pd foi encontrado em todas as amostras, com presença de espécies oxidadas de Pd (PdO) nas amostras de composição $\text{Au}_2\text{Pd}_1\text{C}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_1\text{C}$ e de espécies oxidadas de Pd (PdO) e de Au (Au^{3+}) nas amostras de composição $\text{Au}_1\text{Pd}_2\text{C}$ e $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$. A redução das amostras com hidrogênio mostrou um maior enriquecimento superficial de Pd com redução de todas as espécies oxidadas.

Espectros de XRD adquiridos para as amostras revelaram segregação metálica medida por desvios da lei de Vegard. Após a calcinação houve um aumento da cristalinidade das amostras, mas também foram detectados picos de PdO para todas as amostras com exceção da amostra $\text{Au}_4\text{Pd}_1\text{C}$. A redução em hidrogênio da amostra $\text{Au}_1\text{Pd}_4\text{C}$ mostrou segregação de Au e Pd metálicos.

Análises composicionais obtidas por XANES mostraram formação de óxido de paládio em todas as amostras calcinadas, porém os valores medidos para a amostra

Au₄Pd₁C apresentaram maior desvio no ajuste dos dados, não concordando com as análises por XPS e XRD.

A investigação estrutural a curto alcance, por EXAFS, se mostrou mais precisa pelo estudo comparativo das bordas de absorção de ambos os metais. Foi possível identificar segregação metálica em todas as amostras não calcinadas. Após a calcinação, a amostra Au₄Pd₁C apresentou ausência de PdO e maior homogeneização estrutural, que pode estar relacionada à estabilidade frente a oxidação dos átomos de paládio com alto número de coordenação em ouro. As demais nanopartículas calcinadas apresentaram crescente segregação metálica entre ouro e paládio diretamente proporcional à concentração de paládio nas amostras. As amostras reduzidas com hidrogênio apresentaram sinal para PdO nas amostras analisadas, diferentemente das técnicas de XPS e XRD que não apresentaram sinal para PdO nas amostras analisadas sugerindo que uma baixa concentração de PdO permanece no interior das nanopartículas.

A atividade catalítica das nanopartículas bimetálicas de AuPd na oxidação de CO apresentou dependência com a composição, efeitos de sinergia e maior atividade para nanopartículas mais ricas em paládio. A calcinação e redução com hidrogênio das nanopartículas estudadas mostrou melhora na atividade catalítica (redução em T_{50%}), que pode estar relacionada ao aumento da composição superficial em paládio em todas as amostras, embora que a amostra Au₁Pd₂H tenha apresentado atividade semelhante à amostra Au₁Pd₄.

Na oxidação de álcool benzílico, um máximo de atividade foi encontrado para a composição Au_1Pd_2 , mas a complexidade estrutural das amostras torna difícil atribuir o aumento de atividade apenas à composição. Um aumento na atividade catalítica na ordem de cinco vezes foi observado após a calcinação das amostras estudadas, porém um aumento na seletividade para benzaldeído foi observado para as amostras de composição superficial mais rica em PdO. Uma queda na atividade catalítica foi observada para as amostras reduzidas com hidrogênio, possibilitando a correlação da melhor atividade catalítica observada com a presença de espécies oxidadas de paládio na superfície das nanopartículas.

6. PERSPECTIVAS

Os resultados apresentados nesta tese mostram que novos estudos envolvendo a evolução estrutural e atividade de nanopartículas de AuPd ainda podem ser conduzidos para um melhor entendimento desse sistema bimetálico que se mostrou extremamente complexo. Entre as possibilidades que podem ser exploradas em trabalhos futuros, destacam-se:

1. Estudo com mais composições de nanopartículas de AuPd, em especial na faixa de composições cataliticamente mais ativas, mais ricas em paládio;
2. Caracterização das nanopartículas após etapas reacionais ou por técnicas *in situ*, acompanhando mudanças estruturais e de composição superficial induzida pelas condições reacionais e substratos empregados;
3. Estudo de rotas de síntese partindo de novos precursores metálicos, agentes redutores e estabilizantes para caracterizar e comparar seu efeito na morfologia e estrutura das nanopartículas bimetálicas obtidas;
4. Emprego das nanopartículas bimetálicas em reações de hidrogenação de olefinas e outras reações de interesse.

7. REFERÊNCIAS

AJAIKUMAR, S.; AHLKVIST, J.; LARSSON, W.; SHCHUKAREV, A.; LEINO, A.-R.; KORDAS, K.; MIKKOLA, J.-P. Oxidation of α -pinene over gold containing bimetallic nanoparticles supported on reducible TiO₂ by deposition-precipitation method. **Applied Catalysis A: General**, v. 392, n. 1-2, p. 11–18, jan. 2011.

ASCHWANDEN, L.; MALLAT, T.; KRUMEICH, F.; BAIKER, A. A simple preparation of an efficient heterogeneous gold catalyst for aerobic amine oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 309, n. 1-2, p. 57–62, 2009a.

ASCHWANDEN, L.; MALLAT, T.; MACIEJEWSKI, M.; KRUMEICH, F.; BAIKER, A. Development of a New Generation of Gold Catalysts for Amine Oxidation. **ChemCatChem**, v. 2, n. 6, p. 666–673, 2010.

ASCHWANDEN, L.; PANELLA, B.; ROSSBACH, P.; KELLER, B.; BAIKER, A. Magnetically separable gold catalyst for the aerobic oxidation of amines. **ChemCatChem**, v. 1, n. 1, p. 111–115, 2009b.

AUBERT, T.; GRASSET, F.; MORNET, S.; DUGUET, E.; CADOR, O.; CORDIER, S.; MOLARD, Y.; DEMANGE, V.; MORTIER, M.; HANEDA, H. Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, n. 2, p. 201–208, 2010.

BALCHA, T.; STROBL, J. R.; FOWLER, C.; DASH, P.; SCOTT, R. W. J. Selective aerobic oxidation of crotyl alcohol using auro core-shell nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 5, p. 425–436, 2011.

BALERNA, A.; BERNIERI, E.; PICOZZI, P.; REALE, A.; SANTUCCI, S.; BURATTINI, E.; MOBILIO, S. A structural investigation on small gold clusters by EXAFS. **Surface Science**, v. 156, p. 206–213, jun. 1985.

BALETTI, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, n. 1, p. 371–423, 2005.

BECK, A.; HORVÁTH, A.; SCHAY, Z.; STEFLER, G.; KOPPÁNY, Z.; SAJÓ, I.; GESZTI, O.; GUCZI, L. Sol derived gold-palladium bimetallic nanoparticles on TiO₂: Structure and catalytic activity in CO oxidation. **Topics in Catalysis**, v. 44, n. 1-2, p. 115–121, 2007.

BELL, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. **Science (New York, N.Y.)**, v. 299, n. 5613, p. 1688–91, 14 mar. 2003.

BIELLA, S.; CASTIGLIONE, G. L.; FUMAGALLI, C.; PRATI, L.; ROSSI, M. Application of gold catalysts to selective liquid phase oxidation. **Catalysis Today**, v. 72, n. 1-2, p. 43–49, 2002.

BOND, G. C.; LOUIS, C.; THOMPSON, D. T. **Catalysis by Gold**. London: Imperial College Press, 2006.

BÖNNEMANN, H.; ENDRUSCHAT, U.; TESCHE, B.; RUFÍNSKA, A.; LEHMANN, C. W.; WAGNER, F. E.; FILOTI, G.; PÂRVULESCU, V.; PÂRVULESCU, V. I. An SiO₂-Embedded Nanoscopic Pd/Au Alloy Colloid. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2000, n. 5, p. 819–822, maio 2000.

BRACEY, C. L.; ELLIS, P. R.; HUTCHINGS, G. J. Application of copper-gold alloys in catalysis: current status and future perspectives. **Chemical Society reviews**, v. 38, n. 8, p. 2231–2243, 2009.

BUNKER, G. **Introduction to XAFS**. [s.l.] Cambridge University Press, 2010.

BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. **Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes** **Chemical Reviews**, 2005.

CAO, G. **Nanostructures & Nanomaterials: synthesis, properties and applications**. London: Imperial College Press, 2004.

CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; HUTCHINGS, G. J. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical communications (Cambridge, England)**, n. 7, p. 696–697, 2002.

CHEN, M.; KUMAR, D.; YI, C.-W.; GOODMAN, D. W. The promotional effect of gold in catalysis by palladium-gold. **Science (New York, N.Y.)**, v. 310, n. 5746, p. 291–3, 2005.

COMOTTI, M.; PINA, C.; MATARRESE, R.; ROSSI, M.; SIANI, A. Oxidation of alcohols and sugars using Au/C catalysts Part 2. Sugars. **Applied Catalysis A: General**, v. 291, n. 1-2, p. 204–209, 2005.

COMOTTI, M.; PINA, C. DELLA; ROSSI, M. Mono- and bimetallic catalysts for glucose oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 251, n. 1-2, p. 89–92, 2006.

CORMA, A.; DOMINE, M. E. Gold supported on a mesoporous CeO₂ matrix as an efficient catalyst in the selective aerobic oxidation of aldehydes in the liquid phase. **Chemical communications (Cambridge, England)**, n. 32, p. 4042–4044, 2005.

CORTI, C.; HOLLIDAY, R. **Gold: Science and Applications**. New York: CRC Press, 2009.

COSTA, N. J. S.; ROSSI, L. M. Synthesis of supported metal nanoparticle catalysts using ligand assisted methods. **Nanoscale**, v. 4, n. 19, p. 5826–34, 28 set. 2012.

COUVES, J. W.; MEEHAN, P. Combined XANES and EXAFS analysis of supported bimetallic catalysts. **Physica B: Condensed Matter**, v. 208-209, p. 665–667, mar. 1995.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893–3946, 2004.

DELANNOY, L.; GIORGIO, S.; MATTEI, J. G.; HENRY, C. R.; EL KOLLI, N.; MÉTHIVIER, C.; LOUIS, C. Surface Segregation of Pd from TiO₂-Supported AuPd Nanoalloys under CO Oxidation Conditions Observed In situ by ETEM and DRIFTS. **ChemCatChem**, v. 5, n. 9, p. 2707–2716, 7 set. 2013.

DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, p. 3161–3164, 1 mar. 1991.

DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; ANTHONYKUTTY, J. M.; BRETT, G.; CARLEY, A. F.; TIRUVALAM, R. C.; HERZING, A. A.; KIELY, C. J.; KNIGHT, D. W.; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of glycerol using gold-palladium alloy-supported nanocrystals. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 11, n. 25, p. 4952–61, 7 jul. 2009.

DING, Y.; FAN, F.; TIAN, Z.; WANG, Z. L. Atomic structure of Au-Pd bimetallic alloyed nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 35, p. 12480–6, 8 set. 2010.

EDWARDS, J. K.; CARLEY, A. F.; HERZING, A. A.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using supported Au-Pd catalysts. **Faraday discussions**, v. 138, p. 225–39; discussion 317–35, 433–4, jan. 2008.

EDWARDS, J. K.; FREAKLEY, S. J.; LEWIS, R. J.; PRITCHARD, J. C.; HUTCHINGS, G. J. Advances in the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. **Catalysis Today**, v. 248, p. 3–9, jun. 2015.

EDWARDS, J.; SOLSONA, B.; LANDON, P.; CARLEY, A.; HERZING, A.; KIELY, C.; HUTCHINGS, G. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using TiO₂-supported Au–Pd catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 236, n. 1, p. 69–79, 15 nov. 2005.

ENACHE, D. I.; EDWARDS, J. K.; LANDON, P.; SOLSONA-ESPRIU, B.; CARLEY, A. F.; HERZING, A. A.; WATANABE, M.; KIELY, C. J.; KNIGHT, D. W.; HUTCHINGS, G. J. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au–Pd/TiO₂ catalysts. **Science (New York, N.Y.)**, v. 311, n. 5759, p. 362–5, 2006.

ESUMI, K.; TANO, T.; TORIGOE, K.; MEGURO, K. Preparation and characterization of bimetallic palladium-copper colloids by thermal decomposition of their acetate compounds in organic solvents. **Chemistry of Materials**, v. 2, n. 5, p. 564–567, set. 1990.

EVANS, S. **Electron spectroscopy: Theory, techniques and applications, vol. 3**. London: Academic Press, 1979.

FANG, Y. L.; MILLER, J. T.; GUO, N.; HECK, K. N.; ALVAREZ, P. J. J.; WONG, M. S. Structural analysis of palladium-decorated gold nanoparticles as colloidal bimetallic catalysts. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 96–102, 2011.

FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, n. 0, p. 145–181, 1857.

FENDLER, J. H. Self-Assembled Nanostructured Materials. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1616–1624, 1996.

FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 3, p. 845–910, 12 mar. 2008.

GATES, B. C. **Catalytic Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1992.

GONG, J. Structure and Surface Chemistry of Gold-Based Model Catalysts. **Chemical reviews**, v. 112, n. 5, p. 2987–3054, 2011.

HAGELIN-WEAVER, H. A E.; WEAVER, J. F.; HOFLUND, G. B.; SALAITA, G. N. Electron energy loss spectroscopic investigation of polycrystalline Au, Pd and a Pd-Au alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 393, n. 1-2, p. 93–99, 2005.

HAN, Y. F.; WANG, J. H.; KUMAR, D.; YAN, Z.; GOODMAN, D. W. A kinetic study of vinyl acetate synthesis over Pd-based catalysts: Kinetics of vinyl acetate synthesis over Pd-Au/SiO₂ and Pd/SiO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 232, n. 2, p. 467–475, 2005.

HAN, Y. F.; ZHONG, Z.; RAMESH, K.; CHEN, F.; CHEN, L.; WHITE, T.; TAY, Q.; YAAKUB, S. N.; WANG, Z. Au promotional effects on the synthesis of H₂O₂ directly from H₂ and O₂ on supported Pd-Au alloy catalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 8410–8413, 2007.

HARUTA, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis Today**, v. 36, n. 1, p. 153–166, 1997.

HARUTA, M. Nanoparticulate gold catalysts for low-temperature CO oxidation. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 7, n. 3 SPEC. ISS., p. 163–172, 2004.

HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; SANO, H.; YAMADA, N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 C. **Chemistry Letters**, v. 16, n. 2, p. 405–408, 1987.

HERZING, A. A.; CARLEY, A. F.; EDWARDS, J. K.; HUTCHINGS, G. J.; KIELY, C. J. Microstructural Development and Catalytic Performance of Au–Pd Nanoparticles on Al₂O₃ Supports: The Effect of Heat Treatment Temperature and Atmosphere. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 4, p. 1492–1501, 2008.

HOSSEINI, M.; BARAKAT, T.; COUSIN, R.; ABOUKAÏS, A.; SU, B. L.; DE WEIRELD, G.; SIFFERT, S. Catalytic performance of core-shell and alloy Pd-Au nanoparticles for total oxidation of VOC: The effect of metal deposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111-112, p. 218–224, 2012.

HUGHES, M. D.; XU, Y.-J.; JENKINS, P.; MCMORN, P.; LANDON, P.; ENACHE, D. I.; CARLEY, A. F.; ATTARD, G. A.; HUTCHINGS, G. J.; KING, F.; STITT, E. H.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, C. J. Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions. **Nature**, v. 437, n. 7062, p. 1132–1135, 2005.

HUGON, A.; DELANNOY, L.; LOUIS, C. Supported gold catalysts for selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of an excess of alkenes. **Gold Bulletin**, v. 41, n. 2, p. 127–138, 2008.

HUTCHINGS, G. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 96, n. 1, p. 292–295, 1985.

HUTCHINGS, G. J. Nanocrystalline gold and gold palladium alloy catalysts for chemical synthesis. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 7345, n. 10, p. 1148–64, 2008.

JACINTO, M. J.; KIYOHARA, P. K.; MASUNAGA, S. H.; JARDIM, R. F.; ROSSI, L. M. Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 338, n. 1-2, p. 52–57, 2008.

JACINTO, M. J.; SANTOS, O. H. C. F.; JARDIM, R. F.; LANDERS, R.; ROSSI, L. M. Preparation of recoverable Ru catalysts for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, p. 177–182, 2009.

JACINTO, M. J.; SILVA, F. P.; KIYOHARA, P. K.; LANDERS, R.; ROSSI, L. M. Catalyst Recovery and Recycling Facilitated by Magnetic Separation: Iridium and Other Metal Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 4, n. 5, p. 698–703, 1 maio 2012.

JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Seeding Growth for Size Control of 5

– 40 nm Diameter Gold Nanoparticles Seeding Growth for Size Control of 5 - 40 nm Diameter Gold Nanoparticles. **Langmuir**, v. 17, n. October, p. 6782–6786, 2001.

JANA, N. R.; PENG, X. Single-phase and gram-scale routes toward nearly monodisperse Au and other noble metal nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 47, p. 14280–1, 26 nov. 2003.

JIANG, H. L.; AKITA, T.; ISHIDA, T.; HARUTA, M.; XU, Q. Synergistic catalysis of Au@Ag core-shell nanoparticles stabilized on metal-organic framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 5, p. 1304–1306, 2011.

JOHNSTON, R. L. **Atomic and Molecular Clusters**. London: Taylor and Francis, 2002.

KAISER, J.; SZCZERBA, W.; RIESEMEIER, H.; REINHOLZ, U.; RADTKE, M.; ALBRECHT, M.; LU, Y.; BALLAUFF, M. The structure of AuPd nanoalloys anchored on spherical polyelectrolyte brushes determined by X-ray absorption spectroscopy. **Faraday Discussions**, v. 162, n. 0, p. 45, 2013.

KESAVAN, L.; TIRUVALAM, R.; AB RAHIM, M. H.; BIN SAIMAN, M. I.; ENACHE, D. I.; JENKINS, R. L.; DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; TAYLOR, S. H.; KNIGHT, D. W.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Solvent-free oxidation of primary carbon-hydrogen bonds in toluene using Au-Pd alloy nanoparticles. **Science (New York, N.Y.)**, v. 331, n. 6014, p. 195–199, 2011.

KIM, K. S.; GOSSMANN, A. F.; WINOGRAD, N. X-ray photoelectron spectroscopic

studies of palladium oxides and the palladium-oxygen electrode. **Analytical Chemistry**, v. 46, n. 2, p. 197–200, fev. 1974.

KNECHT, M. R.; WEIR, M. G.; FRENKEL, A. I.; CROOKS, R. M. Structural rearrangement of bimetallic alloy PdAu nanoparticles within dendrimer templates to yield core/shell configuration. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 6, p. 1019–1028, 2008.

KOLLI, N. EL; DELANNOY, L.; LOUIS, C. Bimetallic Au–Pd catalysts for selective hydrogenation of butadiene: Influence of the preparation method on catalytic properties. **Journal of Catalysis**, v. 297, p. 79–92, jan. 2013.

KOLSKÁ, Z.; ŘÍHA, J.; HNATOWICZ, V.; ŠVORČÍK, V. Lattice parameter and expected density of Au nano-structures sputtered on glass. **Materials Letters**, v. 64, n. 10, p. 1160–1162, maio 2010.

KRUMEICH, F.; MARX, S.; BAIKER, A.; NESPER, R. Characterization of AuPd Nanoparticles by Probe-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy and X-ray Absorption Spectroscopy. **Journal of Inorganic and General Chemistry**, v. 637, n. 7-8, p. 875–881, 2011.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 11, p. 4847–4854, nov. 1950.

LANDON, P.; COLLIER, P. J.; PAPWORTH, A. J.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J.

Direct formation of hydrogen peroxide from H₂/O₂ using a gold catalyst. **Chemical Communications**, n. 18, p. 2058–2059, 2002.

LEAR, T.; MARSHALL, R.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; JACKSON, S. D.; KLAPÖTKE, T. M.; BÄUMER, M.; RUPPRECHTER, G.; FREUND, H.-J.; LENNON, D. The application of infrared spectroscopy to probe the surface morphology of alumina-supported palladium catalysts. **The Journal of chemical physics**, v. 123, n. 17, p. 174706, 2005.

LI, X. Z.; LI, F. B. Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 11, p. 2381–2387, jun. 2001.

LIU, F.; WECHSLER, D.; ZHANG, P. Alloy-structure-dependent electronic behavior and surface properties of Au-Pd nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, v. 461, n. 4-6, p. 254–259, 2008.

LIU, X.; WANG, A.; YANG, X.; ZHANG, T.; MOU, C.-Y.; SU, D.-S.; LI, J. Synthesis of Thermally Stable and Highly Active Bimetallic Au-Ag Nanoparticles on Inert Supports. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 2, p. 410–418, 27 jan. 2009.

LOUIS, C.; PLUCHERY, O. **Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology**. London: Imperial College Press, 2012.

MAELAND, A.; FLANAGAN, T. B. Lattice Spacings of Gold-Palladium Alloys. **Canadian Journal of Physics**, v. 42, n. 11, p. 2364–2366, 1964.

MARX, S.; BAIKER, A. Beneficial Interaction of Gold and Palladium in Bimetallic Catalysts for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 15, p. 6191–6201, 2009.

MAYS, C. W.; VERMAAK, J. S.; COMPANY, W.; AVENUE, F. On surface stress and surface tension II. Determination of the surface stress of gold. **Surface Science**, v. 12, p. 134–140, 1968.

MEENAKSHISUNDARAM, S.; NOWICKA, E.; MIEDZIAK, P. J.; BRETT, G. L.; JENKINS, R. L.; DIMITRATOS, N.; TAYLOR, S. H.; KNIGHT, D. W.; BETHELL, D.; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of alcohols using supported gold and gold–palladium nanoparticles. **Faraday Discuss.**, v. 145, p. 341–356, 1 jan. 2010.

MEJÍA-ROSALES, S. J.; FERNANDEZ-NAVARRO, C.; PÉREZ-TIJERINA, E.; MONTEJANO-CARRIZALES, J. M.; JOSÉ-YACAMÁN, M. Two-stage melting of Au-Pd nanoparticles. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 26, p. 12884–9, 6 jul. 2006.

MEZEY, L. Z.; GIBER, J. Calculation of surface free energies and characteristics of surface segregation of solids. **Surface Science**, v. 117, n. 1-3, p. 220–231, maio 1982.

MILITELLO, M. C. Palladium Oxide (PdO) by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 3, n. 4, p. 395, 1994.

MOTT, D.; LUO, J.; NJOKI, P. N.; LIN, Y.; WANG, L.; ZHONG, C. J. Synergistic

activity of gold-platinum alloy nanoparticle catalysts. **Catalysis Today**, v. 122, n. 3-4, p. 378–385, 2007.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 19, p. 8706–8715, set. 1993.

NANDA, K. K.; MAISELS, A.; KRUIS, F. E. Surface tension and sintering of free gold nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 35, p. 13488–13491, 2008.

NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution. **Nano Letters**, v. 4, n. 7, p. 1343–1348, jul. 2004.

NELAYAH, J.; NGUYEN, N. T.; ALLOYEAU, D.; WANG, G. Y.; RICOLLEAU, C. Long-range chemical orders in Au-Pd nanoparticles revealed by aberration-corrected electron microscopy. **Nanoscale**, v. 6, n. 17, p. 10423–30, 7 set. 2014.

OLIVEIRA, R. L.; KIYOHARA, P. K.; ROSSI, L. M. High performance magnetic separation of gold nanoparticles for catalytic oxidation of alcohols. **Green Chemistry**, v. 12, p. 144, 2010.

OLIVEIRA, R. L.; ZANCHET, D.; KIYOHARA, P. K.; ROSSI, L. M. On the stabilization of gold nanoparticles over silica-based magnetic supports modified with organosilanes. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 16, p. 4626–4631, 2011.

PARK, J.; JOO, J.; KWON, S. G.; JANG, Y.; HYEON, T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 46, n. 25, p. 4630–60, jan. 2007.

PENG, L.; RINGE, E.; VAN DUYNE, R. P.; MARKS, L. D. Segregation in bimetallic nanoparticles. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 17, n. 42, p. 27940–51, 14 nov. 2015.

PHILIPSE, A. P.; BRUGGEN, M. P. B. VAN; PATHMAMANOHRAN, C. Magnetic Silica Dispersions: Preparation and Stability of Surface-Modified Silica Particles with a Magnetic Core. **Langmuir**, v. 10, n. 17, p. 92–99, 1994.

PRATI, L.; ROSSI, M. Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols. **Journal of Catalysis**, v. 176, n. 2, p. 552–560, 1998.

PRITCHARD, J.; KESAVAN, L.; PICCININI, M.; HE, Q.; TIRUVALAM, R.; DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; CARLEY, A. F.; EDWARDS, J. K.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Direct synthesis of hydrogen peroxide and benzyl alcohol oxidation using Au-Pd catalysts prepared by sol immobilization. **Langmuir**, v. 26, n. 21, p. 16568–16577, 2010.

RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of synchrotron radiation**, v. 12, n. Pt 4, p. 537–41, 15 jul. 2005.

REETZ, M. T.; HELBIG, W.; QUAISER, S. A. Electrochemical Preparation of

Nanostructural Bimetallic Clusters. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 12, p. 2227–2228, dez. 1995.

REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. **Reviews of Modern Physics**, v. 72, n. 3, p. 621–654, 2000.

ROBACH, Y.; ABEL, M.; PORTE, L. Initial stages of Pd deposition on Au: A STM, LEED and AES study. **Surface Science**, v. 526, n. 3, p. 248–256, 2003.

ROSSI, L. M.; VONO, L. L. R.; SILVA, F. P.; KIYOHARA, P. K.; DUARTE, E. L.; MATOS, J. R. A magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v. 330, n. 1-2, p. 139–144, 2007.

ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3757–3778, 10 out. 2002.

SANKAR, M.; NOWICKA, E.; TIRUVALAM, R.; HE, Q.; TAYLOR, S. H.; KIELY, C. J.; BETHELL, D.; KNIGHT, D. W.; HUTCHINGS, G. J. Controlling the duality of the mechanism in liquid-phase oxidation of benzyl alcohol catalysed by supported Au-Pd nanoparticles. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 23, p. 6524–6532, 2011.

SAVARA, A.; CHAN-THAW, C. E.; ROSSETTI, I.; VILLA, A.; PRATI, L. Benzyl Alcohol Oxidation on Carbon-Supported Pd Nanoparticles: Elucidating the Reaction Mechanism. **ChemCatChem**, p. n/a–n/a, 16 set. 2014.

SCHLÖGL, R.; ABD HAMID, S. B. Nanocatalysis: mature science revisited or something really new? **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 43, n. 13, p. 1628–37, 19 mar. 2004.

SCHMID, G.; CORAIN, B. Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2003, n. 17, p. 3081–3098, set. 2003.

SCHMID, G.; LEHNERT, A.; MALM, J.-O.; BOVIN, J.-O. Ligand-Stabilized Bimetallic Colloids Identified by HRTEM and EDX. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 30, n. 7, p. 874–876, jul. 1991.

SCHRINNER, M.; BALLAUFF, M.; TALMON, Y.; KAUFFMANN, Y.; THUN, J.; MÖLLER, M.; BREU, J. Single nanocrystals of platinum prepared by partial dissolution of Au-Pt nanoalloys. **Science (New York, N.Y.)**, v. 323, p. 617–620, 2009.

SCOFIELD, J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 8, n. 2, p. 129–137, jan. 1976.

SEMALTIANOS, N. G. Nanoparticles by Laser Ablation. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 35, n. 2, p. 105–124, 2010.

SHAO, M.; WANG, H.; ZHANG, M.; DUO DUO MA, D.; LEE, S.-T. The mutual promotional effect of Au–Pd bimetallic nanoparticles on silicon nanowires: A study of

preparation and catalytic activity. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 24, p. 243110, 15 dez. 2008.

SILVA, T. A. **Desenvolvimento de Nanocatalisadores Bimetálicos de Ouro e Paládio para Oxidação Seletiva de Alcoóis**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2011.

SILVA, T. A. G.; LANDERS, R.; ROSSI, L. M. Magnetically recoverable AuPd nanoparticles prepared by a coordination capture method as a reusable catalyst for green oxidation of benzyl alcohol. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 11, p. 2993, 10 out. 2013.

SILVA, T. A. G.; TEIXEIRA-NETO, E.; LÓPEZ, N.; ROSSI, L. M. Volcano-like behavior of Au-Pd core-shell nanoparticles in the selective oxidation of alcohols. **Scientific reports**, v. 4, p. 5766, 21 jan. 2014.

SINGH, A. K.; XU, Q. Synergistic Catalysis over Bimetallic Alloy Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 5, n. 3, p. 652–676, 23 mar. 2013.

SINGH, B.; GRÄFE, M. **Synchrotron-based techniques in soils and sediments**. Amsterdam; London: Elsevier, 2010.

SMITH, A. L. **Particle Growth in Suspensions**. London: Academic Press, 1983.

SNEED, B. T.; YOUNG, A. P.; TSUNG, C.-K. Building up strain in colloidal metal nanoparticle catalysts. **Nanoscale**, v. 7, n. 29, p. 12248–65, 7 ago. 2015.

SOBCZAK, I.; JAGODZINSKA, K.; ZIOLEK, M. Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides—A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts. **Catalysis Today**, v. 158, n. 1-2, p. 121–129, 2010.

STAYKOV, A.; KAMACHI, T.; ISHIHARA, T.; YOSHIKAWA, K. Theoretical Study of the Direct Synthesis of H₂O₂ on Pd and Pd/Au Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 49, p. 19501–19505, 2008.

SU, R.; TIRUVALAM, R.; HE, Q.; DIMITRATOS, N.; KESAVAN, L.; HAMMOND, C.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; BECHSTEIN, R.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J.; BESENBACHER, F. Promotion of phenol photodecomposition over TiO₂ Using Au, Pd, and Au-Pd nanoparticles. **ACS Nano**, v. 6, n. 7, p. 6284–6292, 2012.

TANUMA, S.; POWELL, C. J.; PENN, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range. **Surface and Interface Analysis**, v. 43, n. 3, p. 689–713, 8 mar. 2011.

TENG, X.; WANG, Q.; LIU, P.; HAN, W.; FRENKEL, A. I.; WEN, W.; MARINKOVIC, N.; HANSON, J. C.; RODRIGUEZ, J. A. Formation of Pd/Au nanostructures from Pd nanowires via galvanic replacement reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 3, p. 1093–1101, 2008.

TEO, B. K. **EXAFS: Basic Principles and Data Analysis**. [s.l.] Springer, 1986.

THOMPSON, D. T. An overview of gold-catalysed oxidation processes. **Topics in Catalysis**, v. 38, n. 4, p. 231–240, 2006.

TOSHIMA, N.; HARADA, M.; YAMAZAKI, Y.; ASAKURA, K. Catalytic activity and structural analysis of polymer-protected gold-palladium bimetallic clusters prepared by the simultaneous reduction of hydrogen tetrachloroaurate and palladium dichloride. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 24, p. 9927–9933, 1 nov. 1992.

TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179–1201, 1998.

TROMP, R. M.; HANNON, J. B. Thermodynamics of Nucleation and Growth. **Surface Review and Letters**, v. 09, n. 03n04, p. 1565–1593, 2002.

TSUNOYAMA, H.; SAKURAI, H.; NEGISHI, Y.; TSUKUDA, T. Size-specific catalytic activity of polymer-stabilized gold nanoclusters for aerobic alcohol oxidation in water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 26, p. 9374–9375, 2005.

TURNER, N. H.; SINGLE, A. M. Determination of peak positions and areas from wide-scan XPS spectra. **Surface and Interface Analysis**, v. 15, n. 3, p. 215–222, mar. 1990.

VANITHAKUMARI, S. C.; NANDA, K. K. A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, v. 372, p. 6930–6934, 2008.

VENEZIA, A. .; PAROLA, V. L.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. . Hydrogenation of

aromatics over Au-Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalysts; support acidity effect. **Applied Catalysis A: General**, v. 264, n. 1, p. 43–51, jun. 2004.

VENEZIA, A. M.; LA PAROLA, V.; NICOLÌ, V.; DEGANELLO, G. Effect of Gold on the HDS Activity of Supported Palladium Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 212, n. 1, p. 56–62, 2002.

VENEZIA, A. M.; LIOTTA, L. F.; PANTALEO, G.; LA PAROLA, V.; DEGANELLO, G.; BECK, A.; KOPPEN, Z.; FREY, K.; HORVATH, D.; GUCZI, L. Activity of SiO₂ supported gold-palladium catalysts in CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 251, n. 2, p. 359–368, 2003.

VILLA, A.; JANJIC, N.; SPONTONI, P.; WANG, D.; SU, D. S.; PRATI, L. Au-Pd/AC as catalysts for alcohol oxidation: Effect of reaction parameters on catalytic activity and selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, n. 1-2, p. 221–228, 2009.

VILLA, A.; WANG, D.; SU, D.; VEITH, G. M.; PRATI, L. Using supported Au nanoparticles as starting material for preparing uniform Au/Pd bimetallic catalysts. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 12, n. 9, p. 2183–2189, 2010.

VRANCKEN, K. C.; DE COSTER, L.; VAN DER VOORT, P.; GROBET, P. J.; VANSANT, E. F. The Role of Silanols in the Modification of Silica Gel with Aminosilanes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 170, p. 71–77, 1995.

WAGENER, P.; SCHWENKE, A.; BARCIKOWSKI, S. How citrate ligands affect nanoparticle adsorption to microparticle supports. **Langmuir**, v. 28, n. 14, p. 6132–

6140, 2012.

WANG, A. Q.; CHANG, C. M.; MOU, C. Y. Evolution of catalytic activity of Au-Ag bimetallic nanoparticles on mesoporous support for CO oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 40, p. 18860–18867, 2005.

WANG, C.-B.; ZHANG, W. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 7, p. 2154–2156, jul. 1997.

WANG, D.; VILLA, A.; PORTA, F.; PRATI, L.; SU, D. Bimetallic gold/palladium catalysts: Correlation between nanostructure and synergistic effects. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 23, p. 8617–8622, 2008.

WANG, D.; VILLA, A.; SPONTONI, P.; SU, D. S.; PRATI, L. In situ formation of Au-Pd bimetallic active sites promoting the physically mixed monometallic catalysts in the liquid-phase oxidation of alcohols. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 33, p. 10007–10013, 2010.

WANG, D.; VILLA, A.; SU, D.; PRATI, L.; SCHLÖGL, R. Carbon-Supported Gold Nanocatalysts: Shape Effect in the Selective Glycerol Oxidation. **ChemCatChem**, v. 5, n. 9, p. 2717–2723, 30 set. 2013.

WANG, H.; WANG, C.; YAN, H.; YI, H.; LU, J. Precisely-controlled synthesis of Au@Pd core-shell bimetallic catalyst via atomic layer deposition for selective oxidation of benzyl alcohol. **Journal of Catalysis**, v. 324, p. 59–68, 2015.

WERTHEIM, G. K. Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes. **Review of Scientific Instruments**, v. 45, n. 11, p. 1369, 11 nov. 1974.

WHITING, G. T.; KONDRAT, S. A.; HAMMOND, C.; DIMITRATOS, N.; HE, Q.; MORGAN, D. J.; DUMMER, N. F.; BARTLEY, J. K.; KIELY, C. J.; TAYLOR, S. H.; HUTCHINGS, G. J. Methyl Formate Formation from Methanol Oxidation Using Supported Gold–Palladium Nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 2, p. 637–644, 6 fev. 2015.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science**. [s.l.] Springer US, 2009.

WILSON, A. R.; SUN, K.; CHI, M.; WHITE, R. M.; LEBEAU, J. M.; LAMB, H. H.; WILEY, B. J. From core-shell to alloys: The preparation and characterization of solution-synthesized AuPd nanoparticle catalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 34, p. 17557–17566, 2013.

WYCKOFF, R. W. G. **Crystal Structures 1**. Segunda Ed ed. New York: Interscience Publishers, 1963.

YEN, C.-W.; LIN, M.-L.; WANG, A.; CHEN, S.-A.; CHEN, J.-M.; MOU, C.-Y. CO Oxidation Catalyzed by Au–Ag Bimetallic Nanoparticles Supported in Mesoporous Silica. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 41, p. 17831–17839, 15 out. 2009.

YU, H.; GIBBONS, P. C.; KELTON, K. F.; BUHRO, W. E. Heterogeneous Seeded Growth: A Potentially General Synthesis of Monodisperse Metallic Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 37, p. 9198–9199, set. 2001.

ZENG, H.; DU, X. W.; SINGH, S. C.; KULINICH, S. A.; YANG, S.; HE, J.; CAI, W. Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: A review. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 7, p. 1333–1353, 2012.

ZOPE, B. N.; HIBBITTS, D. D.; NEUROCK, M.; DAVIS, R. J. Reactivity of the gold/water interface during selective oxidation catalysis. **Science (New York, N.Y.)**, v. 330, n. 6000, p. 74–8, 1 out. 2010.